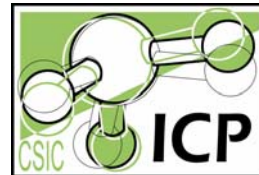




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE MADRID



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

Dpto. de Química Física Aplicada

SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN COMBINACIONES DE
ÓXIDOS DE COBRE Y CERIO PARA PROCESOS DE INTERÉS
EN PILAS DE COMBUSTIBLE

Memoria presentada por Daniel Gamarra Sánchez para optar al
título de Doctor en Ciencias Químicas

Directores: Dr. Arturo Martínez Arias y Dr. José Carlos Conesa

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

2008

A mi Familia

Y Ana

Agradecimientos

Inicialmente quisiera agradecer la financiación mediante la cual ha sido posible la realización de la presente memoria. Así como a todo el personal que trabaja o ha trabajado en dichos proyectos.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la beca predoctoral fpi, asociada al proyecto titulado Nuevas formulaciones Catalíticas para ánodos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) de oxidación directa de combustibles a temperatura intermedia, (MAT2003-03925), financiado por CICYT y dirigido por el Dr. José Carlos Conesa Cegarra.

Al proyecto titulado In-situ XAFS study of CO-PROX Cu-Ce oxide catalysts, financiado por UE-Daresbury Laboratory (European Commission's Framework VI IHP Large Scale Facility Programme - "Access to Research Infrastructures action for Improving Human Potential Programme".) y dirigido por el Dr. Arturo Martínez Arias. Mediante el cual ha sido posible realizar experimentos en modo Operando-XANES, y que me ha brindado la oportunidad de trabajar en un Sincrotrón.

Al proyecto ENERCAM-CM financiado por la Comunidad de Madrid y dirigido por la Dra. Loreto Daza Beltrand.

Y al proyecto titulado Óxidos Nanoestructurados avanzados para procesos catalíticos de baja temperatura, financiado por CICYT y dirigido por el Dr. Arturo Martínez Arias.

Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC), bajo la dirección del Dr. Arturo Martínez Arias y del Dr. José Carlos Conesa, a los que quiero expresar mi agradecimiento por su dirección, apoyo y ayuda durante el desarrollo de esta Tesis.

Además quisiera expresar mi más sincera gratitud:

A los doctores Sagrario Mendioroz y Joaquín Perez, Directores sucesivos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica y a todo el personal del Instituto, por las facilidades prestadas durante este tiempo.

Dentro de la presente Tesis doctoral, una parte de los experimentos presentados han sido realizados a través de Servicios Generales de Apoyo o colaboraciones con investigadores del grupo del ICP u otros grupos de investigación, a los que quisiera expresar mi más sincero agradecimiento:

A los doctores Marcos Fernández, Arturo Martínez y Carolina Belver por hacer posible mis estancias breves en el sincrotrón de Daresbury (U.K.) y su colaboración en la realización de los experimentos XANES, y por demostrarme que las 24 horas del día pueden dar para mucho. A Marcos además he de agradecerle el enseñarme a interpretar los resultados y haber pasado duras noches de trabajo junto a mi en el sincrotrón.

A los doctores Miguel Angel Bañares y Sheima Jatib Khatib del ICP-CSIC por permitirme y enseñarme a usar el Raman, así como estar siempre presentes por si les necesitaba o por si tenía algún problema, tanto logístico, como con el equipo.

Al doctor Guillermo Munuera de la Universidad de Sevilla por la realización de los experimentos XPS.

A X. Wang, J. A. Rodriguez y J.C. Hanson del laboratorio nacional de Brookhaven, Upton (New York.), por la realización e interpretación de resultados EXAFS, XANES y cálculos DF de algunas de las muestras que presento en esta memoria, cuyos resultados no he mostrado, pero que han sido de gran utilidad para el entendimiento e interpretación de mis propios resultados.

A Zs. Koppány y Z. Schay del Instituto de isótopos de la academia de las ciencias Húngaras (Budapest), por la realización y cuantificación de los ensayos RTP de H_2 y CO para los catalizadores empleados en el proceso CO-PROX.

A la Dra. Ana Belén Hungría Hernández, actualmente en la Universidad de Cádiz, por la realización e interpretación de los resultados obtenidos por microscopía electrónica en el departamento de ciencias de los materiales de la Universidad de Cambridge, Cambridge (U.K.)

A la Dra. Marisol Faraldos, M^a Jesús Mancha, Concepción Díaz, Rosa M^a Folgado, Ana Barrionuevo, Javier Agúndez, Álvaro Ramos y Mercedes Garrido, personal de la Unidad de Apoyo Científico del ICP-CSIC por la realización de DRX, Isotermas de N₂ y obtención de S_{BET}, así como el análisis químico de las muestras por ICP-AES y su gestión. Resultados por los que un análisis inicial no hubiera sido posible.

A Glenn Mather, con quien he tenido la satisfacción de trabajar; aunque por la falta de tiempo y otras circunstancias, no nos fue posible avanzar en la obtención de medidas de relevancia para la aplicación futura de los nuevos sistemas sintetizados para su empleo como ánodos de SOFC. Pero con quien espero trabajar a partir del año que viene.

Al profesor James A. Anderson y Russell Howe de la Universidad de Aberdeen, por hacer posible mi estancia en Escocia, y donde tuve la oportunidad de aprender más cosas sobre DRIFTS, XPS y hacer medidas de TPR y TPO con un detector TCD, resultados que, aunque no incluyo en la presente Tesis doctoral, han sido de utilidad para la verificación de los propios datos obtenidos en el ICP.

Además, quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que han estado a mi lado y me han apoyado durante todo el transcurso de estos cuatro años, gracias a los cuales el desarrollo de este trabajo ha sido más ameno y gratificante.

A Arturo, Marcos y Carolina por estar siempre que los he necesitado y por aportarme un sin fin de conocimientos en el ámbito científico y personal. También a Carolina y Arturo he de agradecerles su presencia y apoyo incondicional en numerosas contribuciones a congresos que he realizado.

A todos los miembros que están o han estado en el grupo de investigación, Lola, Fer, Juan, Cris, Sara, Ricardo, Ana B., Ana I., Raquel, Ania, Antonio, Patricia, Parto, Arturo, Marcos, Carol y Aitor, con los que he pasado muy buenos momentos.

A Carol y Aitor por compartir horas y horas de vida conmigo metidos en el laboratorio, gracias a los que venir a trabajar cada día, ha sido una gran satisfacción.

A Pilar, Jadra, Mayte, Sara, Fer y otros que hicieron más fácil mis primeros meses en Madrid.

A Jadra, Mayte, Javi y Carol por darme y apoyarme en tantas y tantas cosas del modo más altruista que jamás he conocido, y gracias a los cuales la entrega de la presente Tesis en las fechas estipuladas ha sido posible.

A mi colega Antonio de Granada, que no se ha olvidado de mí en todo este periodo fuera de la ciudad que me vio crecer y que para lo bueno y lo malo siempre ha estado presente, apoyándome, llamándome y dándome ánimos.

A mi hermano Delfín, y sobre todo a mi hermano David a los que quiero como hermanos y amigos, y de cuya presencia he disfrutado, incluso estando lejos de casa.

Y sobre todo a Ana, la mujer que me hace feliz y a la que quiero, que me soporta en todos los momentos y gracias a la cual, los últimos meses no han sido tan críticos, por su apoyo y su ayuda constante.

Acrónimos

AFC Alkaline Fuel Cell (Pila de combustible alcalina)

CO-PROX CO PReferential OXidation (Oxidación preferencial de CO, en corrientes ricas de H₂)

DRIFTS Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa)

XRD X Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

EELS Electron Energy Loss Spectroscopy (Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones)

EFTEM Energy Filtered transmission electron microscopy (microscopía electrónica por transmisión de energía filtrada)

EPR Electron Paramagnetic Resonance (Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica)

EXAFS Extended X-ray Absorption Fine Structure (Estructura fina extendida de la absorción de rayos X)

FTIRS Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier)

HAADF High Angle Annular Dark Field (Anular de campo oscuro de alto ángulo)

HED High Energy Diffraction (difracción de alta energía)

HREM High Resolution Electron Microscopy (Microscopía electrónica de alta resolución)

HT-WGS High Temperature - Water Gas Shift (Reacción de desplazamiento del gas de agua a alta temperatura)

ICP-AES Inductively Coupled Plasma - Atomic Emisión Spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo)

LT-WGS Low Temperature – Water Gas Shift (Reacción de desplazamiento del gas de agua a baja temperatura)

MCFC Molten Carbonate Fuel Cell (Pila de combustible de carbonatos fundidos)

TPO Temperature Programmed Oxidation (Oxidación a Temperatura Programada)

PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell (Pila de combustible de ácido fosfórico)

PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell (Pila de combustible con membrana de intercambio protónico)

TPR Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada)

TPR-CH₄ Temperature Programmed Reduction in CH₄ (Reducción a Temperatura Programada en CH₄)

SOFC Solid Oxide Fuel Cell (Pila de combustible de óxido sólido)

SOFC-IT Solid Oxide Fuel Cell – Intermediate Temperature (Pila de combustible de óxido sólido en operación a temperatura intermedia)

STEM Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión y barrido)

WGS Water Gas Shift (Reacción de desplazamiento del gas de agua)

XAFS X-ray Absorption Fine Structure (Estructura fina de la absorción de rayos X)

XANES X ray Absorption Near Edge Structure (Estructura cerca del borde de la absorción de rayos X)

XEDS X-ray Energy Dispersión Spectroscopy (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X)

XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X)

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1	<i>Pilas de combustible.....</i>	3
1.1.1	<i>Antecedentes.....</i>	3
1.1.2	<i>Generalidades.....</i>	4
1.2	<i>Hidrógeno como combustible para pilas.....</i>	10
1.3	<i>Procesos Involucrados en el empleo de H₂ para PEMFCs.....</i>	12
1.3.1	<i>Hidrógeno como combustible en PEMFCs.....</i>	12
1.3.2	<i>Proceso CO-PROX para purificación de H₂ aplicable en PEMFCs.....</i>	12
1.3.3	<i>Catalizadores para el proceso CO-PROX.....</i>	14
1.4	<i>Procesos involucrados en SOFCs.....</i>	16
1.4.1	<i>Hidrógeno como combustible para SOFCs.....</i>	16
1.4.2	<i>Reacción de oxidación directa de hidrocarburos en ánodos de SOFCs.....</i>	16
1.4.3	<i>Materiales para ánodos de SOFCs y SOFCs-IT.....</i>	19
1.5	<i>Objetivos generales y desarrollo de la memoria.....</i>	22
1.6	<i>Bibliografía.....</i>	24
2.	EXPERIMENTAL.....	27
2.1	<i>Síntesis de catalizadores.....</i>	29
2.1.1	<i>Método de Microemulsión.....</i>	29
2.1.2	<i>Método de Impregnación.....</i>	32
2.1.3	<i>Nomenclatura.....</i>	34
2.2	<i>Técnicas de Caracterización y Análisis.....</i>	36

2.2.1	<i>Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....</i>	<i>36</i>
2.2.2	<i>Isotermas de adsorción de N₂.....</i>	<i>36</i>
2.2.3	<i>Difracción de rayos X (XRD).....</i>	<i>37</i>
2.2.4	<i>Microscopía electrónica.....</i>	<i>40</i>
2.2.5	<i>Espectroscopía infrarroja.....</i>	<i>41</i>
2.2.6	<i>Espectroscopía Raman.....</i>	<i>44</i>
2.2.7	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....</i>	<i>45</i>
2.2.8	<i>Espectroscopía de estructura fina de absorción de R-X (XAFS).....</i>	<i>48</i>
2.2.9	<i>Espectrometría de Masas.....</i>	<i>53</i>
2.3	<i>Ensayos de oxidación y reducción a temperatura programada.....</i>	<i>56</i>
2.3.1	<i>Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) con CO o H₂ para sistemas aplicados en el proceso CO-PROX.....</i>	<i>56</i>
2.3.2	<i>Ensayos de reducción a temperatura programada con CH₄ (TPR-CH₄) y oxidación a temperatura programada con O₂ (TPO) para sistemas aplicados en ánodos de SOFCs.....</i>	<i>56</i>
2.4	<i>Ensayos de actividad catalítica en condiciones CO-PROX.....</i>	<i>59</i>
2.5	<i>Ensayos Operando en condiciones CO-PROX.....</i>	<i>61</i>
2.5.1	<i>Ensayos Operando-DRIFTS.....</i>	<i>61</i>
2.5.2	<i>Ensayos Operando-XANES.....</i>	<i>62</i>
2.6	<i>Bibliografía.....</i>	<i>64</i>

3.	SISTEMAS CuO-CeO₂ PARA EL PROCESO CO-PROX.....	69
3.1	<i>Introducción Sistemas Cu-CeO₂ para procesos CO-PROX.....</i>	<i>71</i>
3.2	<i>Caracterización química y estructural.....</i>	<i>95</i>
3.2.1	<i>Análisis químico mediante ICP-AES.....</i>	<i>95</i>
3.2.2	<i>Análisis del área superficial BET.....</i>	<i>95</i>
3.2.3	<i>Análisis mediante XRD.....</i>	<i>96</i>
3.2.4	<i>Análisis mediante Espectroscopía Raman.....</i>	<i>100</i>
3.2.5	<i>Análisis mediante HREM y XEDS.....</i>	<i>102</i>
3.2.6	<i>Experimentos XPS mediante Ar⁺-etching.....</i>	<i>106</i>
3.3	<i>Caracterización de propiedades redox.....</i>	<i>109</i>
3.3.1	<i>Ensayos H₂-TPR.....</i>	<i>109</i>
3.3.2	<i>Experimentos mediante XPS.....</i>	<i>112</i>
3.4	<i>Ensayos de actividad catalítica.....</i>	<i>115</i>
3.4.1	<i>Conversión de CO y Selectividad a CO₂ bajo condiciones de CO-PROX.....</i>	<i>116</i>
3.4.2	<i>Estudio de la selectividad y estabilidad bajo la mezcla CO-PROX para el catalizador 1Cu.....</i>	<i>118</i>
3.4.3	<i>Estabilidad del catalizador 1Cu respecto al tiempo.....</i>	<i>121</i>
3.4.4	<i>Comportamiento del catalizador 1Cu en presencia de CO₂ y H₂O bajo mezcla de reacción.....</i>	<i>123</i>
3.5	<i>Estudio de procesos superficiales y especies involucradas bajo condiciones CO-PROX para catalizadores CuO-CeO₂.....</i>	<i>125</i>
3.5.1	<i>Ensayos Operando-DRIFTS bajo condiciones de reacción.....</i>	<i>125</i>
3.5.2	<i>Ensayos Operando-DRIFTS bajo condiciones de reacción incluyendo CO₂ y H₂O para el sistema 1Cu.....</i>	<i>137</i>

3.5.3	<i>Ensayos Operando-XANES bajo condiciones de reacción.....</i>	143
3.6	<i>Conclusiones.....</i>	151
3.7	<i>Bibliografía.....</i>	153
4.	SISTEMAS BASADOS EN CuO-CeO₂ PARA ÁNODOS DE SOFC.....	161
4.1	<i>Introducción a sistemas basados en Cu-Ce para ánodos de SOFCs.....</i>	163
4.2	<i>Caracterización de propiedades químicas y estructurales.....</i>	168
4.2.1	<i>Análisis químico mediante ICP-AES.....</i>	168
4.2.2	<i>Análisis mediante XRD.....</i>	169
4.2.3	<i>Análisis mediante espectroscopía Raman.....</i>	173
4.3	<i>Actividad.....</i>	178
4.3.1	<i>Ensayos de CH₄-TPR: Sistemas oxidados.....</i>	178
4.3.2	<i>Análisis XRD tras ensayos de CH₄-TPR.....</i>	189
4.3.3	<i>Ensayos de TPO.....</i>	191
4.3.4	<i>Ensayos CH₄-TPR: Sistemas reducidos.....</i>	195
4.4	<i>Conclusiones.....</i>	202
4.5	<i>Bibilografía.....</i>	204

1.INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Pilas de combustible

1.1.1 Antecedentes

Los principios en los que se basa el funcionamiento de las pilas de combustible fueron descubiertos por el científico Christian Friedrich Schönbein en 1838 y publicados en enero de 1839. De acuerdo con este trabajo, la primera pila de combustible como sistema de conversión de energía química a energía eléctrica fue desarrollada por William Grove en 1843 ^(1,2,3). En cualquier caso, estos sistemas representan una de las primeras tecnologías de conversión a energía eléctrica conocidas por el ser humano. No obstante, su desarrollo y utilización estuvieron limitados a aplicaciones espaciales debido a los altos costes que suponían los materiales requeridos en su construcción y la necesidad de purificar los combustibles empleados, O₂ e H₂.

A comienzos del siglo XX, a raíz del desarrollo industrial, la necesidad de energía eléctrica adquiere gran importancia debido al incremento en el consumo de electricidad. Aumento que sigue creciendo debido a la incorporación de suministro eléctrico en todos los ámbitos de la vida cotidiana, dentro de los países desarrollados y en vías de desarrollo. De este modo, inicialmente se comenzó por la introducción de pequeños sistemas de conversión, hasta llegar a desarrollar plantas centralizadas para la generación y distribución de energía eléctrica a escala de los megawattios, como son las centrales térmicas, nucleares, hidroeléctricas, etc.

No obstante, en los últimos años, se está tendiendo a incrementar la flexibilidad de la generación de energía eléctrica, así como a descentralizar las zonas de producción, con objeto de disminuir los costes que suponen las grandes instalaciones y considerando el considerable aumento en la eficiencia que se obtiene al generar la electricidad cerca del lugar de su uso, aumentando considerablemente la eficiencia de producción ^(4,5).

En cualquier caso, uno de los factores más importantes que ha influenciado el desarrollo de las pilas de combustible radica en las consecuencias medioambientales del uso ineficiente de combustibles fósiles en la producción de energía y propulsión de vehículos ⁽⁶⁾. De este modo, las verificaciones recientes respecto a la influencia de las actividades humanas en el deterioro

medioambiental hacen necesario la introducción de nuevos instrumentos que permitan alcanzar un desarrollo sostenible⁽⁷⁾.

En este sentido, el uso de pilas de combustible debe ayudar a disminuir las emisiones contaminantes a la atmósfera mediante la mejora en la eficiencia de la conversión de energía química a energía eléctrica o mecánica. Actualmente, la obtención de energía a partir de fuentes renovables como son el viento, el agua y el sol, se está incrementando. Sin embargo, estas fuentes no son suficientes para cubrir las necesidades eléctricas de la población mundial, debido, sobre todo, a su disponibilidad irregular y su baja eficiencia. No obstante, la combinación de estas fuentes para la obtención del H₂, utilizado en la alimentación de las pilas de combustible, representa también una buena opción de futuro para la obtención de energía limpia.

1.1.2 Generalidades

Las pilas de combustible son dispositivos galvánicos donde la energía libre de una reacción química, en general la oxidación del correspondiente combustible, se convierte en energía eléctrica. El cambio de la energía libre de Gibbs en la correspondiente reacción química está relacionado con el voltaje de la pila según la ecuación 1.1⁽⁸⁾:

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y ΔU_0 es el voltaje de la pila para el equilibrio termodinámico en ausencia de un flujo de corriente.

La estructura básica de todas las pilas de combustible es similar. La celda en la que tiene lugar el proceso electroquímico está formada por tres elementos: un ánodo, un electrolito y un cátodo. En el ánodo se oxida el combustible y se generan electrones, que circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción del oxígeno. La diferencia fundamental en el modo de actuación de cada uno de los diferentes tipos de pilas de combustible radica en el tipo de iones transportados a través del electrolito,

siendo éstos generados/consumidos en los electrodos durante los procesos redox correspondientes^(3,9).

Como se ha comentado, la reacción del ánodo de la pila está relacionada con la oxidación del combustible, que puede ser: H_2 , CH_3OH , CO , CH_4 y otros hidrocarburos. Mientras, la reacción del cátodo involucra la reducción de O_2 , procedente en la mayoría de los casos del aire.

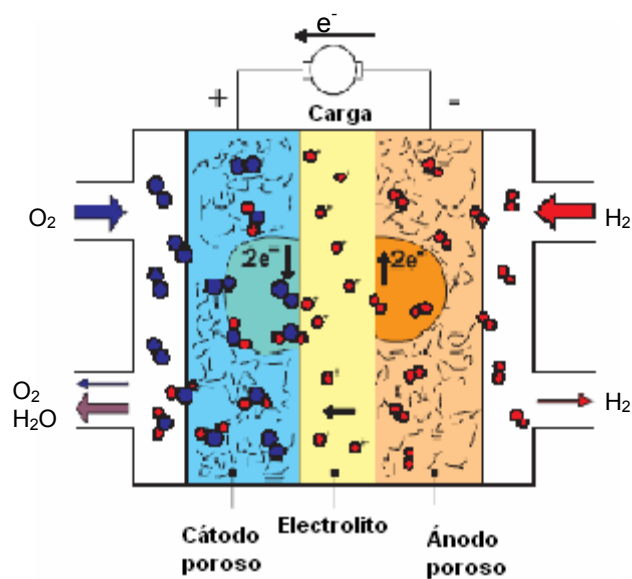


Figura 1.1. Dibujo esquemático de una PEMFC operando con H_2/O_2 .

El caso más común son las pilas de combustible que trabajan con H_2/O_2 , cuyos principios se ilustran en la Figura 1.1. La reacción global es $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$, con $\Delta G = -237$ kJ/mol, cuyo voltaje de equilibrio en la pila en condiciones estándar a $25^\circ C$ es:

$$\Delta U_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = 1,23V$$

Dicho voltaje de equilibrio corresponde a su vez a la diferencia de potenciales del equilibrio en los electrodos, cátodo y ánodo, los cuales son determinados por las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los respectivos electrodos: $\Delta U_0 = U_{0,c} - U_{0,a}$ ⁽³⁾.

Tal y como se ha mencionado, la diferencia en estos dispositivos radica principalmente en el tipo de iones que se conducen en el electrolito, a raíz de lo cual se pueden distinguir principalmente los siguientes tipos de pilas de combustible^(3,910,11):

➤ **Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs)**

Estas pilas emplean como electrolito una membrana de intercambio protónico, usando los protones como conductores de carga, H₂ como combustible y aire, u O₂, como oxidante, operando a temperaturas de 80°C. Los electrodos están basados en carbón y Pt como electrocatalizador, el cual se ve fuertemente envenenado por la presencia de CO en el combustible, lo que hace necesario el empleo de procesos caros que permitan la purificación del hidrógeno para la prácticamente total eliminación del CO típicamente presente en éste.

➤ **Pilas de combustible Alcalinas (AFCs)**

El electrolito es una solución acuosa de hidróxido sódico o potásico, usando iones OH⁻ como conductores de carga, H₂ como combustible y O₂ o aire como oxidante, operando a temperaturas en el rango de 65-220 °C. Los electrodos están formados por carbón y Pt como electrocatalizador. Aunque las AFCs son las pilas de combustible con una tecnología más antigua, requieren fuentes de combustible muy puro, ya que la presencia de CO y CO₂ inhibe el buen comportamiento de las mismas. Además, el empleo de soluciones fuertemente alcalinas presenta también numerosos problemas.

➤ **Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)**

Estas pilas emplean como electrolito ácido fosfórico en una matriz de CSi, usando H⁺ como conductor de carga, H₂ y algunos hidrocarburos como combustible, y aire u O₂ puro como oxidante, operando a temperaturas superiores a los 200 °C. Los electrodos están formados por

grafito y Pt como electrocatalizador, y pueden emplear H_2 contaminado con CO_2 para la alimentación, por lo que los tratamientos de purificación de H_2 , proveniente de reformado de hidrocarburos, son menos costosos. No obstante, se requiere la eliminación de CO, ya que su presencia envenena los electrolitos de Pt. Además, su eficiencia es inferior a las pilas que operan a mayor temperatura, lo que limita su uso en generación de energía a gran escala.

➤ **Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFCs)**

Estas pilas utilizan como electrolito carbonatos de litio y potasio en una matriz de $LiAlO_2$, usando CO_3^{2-} como conductores de carga, combinaciones de H_2 y CO como combustibles y CO_2 , O_2 o aire como oxidante, operando a temperaturas alrededor de los $650^\circ C$. La mezcla de H_2 y CO se consigue mediante reformado interno de hidrocarburos, por lo que la alimentación inicial puede ser directamente con estos. Los electrodos contienen acero inoxidable y Ni-Cr o Ni-Al/ NiO como electrocatalizador. Dentro de los inconvenientes que presentan, se destaca que el electrolito es móvil y altamente corrosivo, lo que unido a las altas temperaturas de operación plantea principalmente problemas en la estabilidad mecánica de los materiales, afectando a su tiempo de vida. Además, el cátodo requiere de una alimentación continua de CO_2 para la formación de los iones CO_3^{2-} .

➤ **Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs)**

Emplean como electrolito un óxido sólido cerámico, generalmente ZrO_2 estabilizado con Y (YSZ), usando iones O^{2-} como conductores de carga, H_2 , CO o hidrocarburos como combustible y aire u O_2 como oxidante. El empleo de óxidos sólidos cerámicos como conductores de iones O^{2-} requiere elevadas temperaturas de operación entre $750-1000^\circ C$, lo que también permite obtener CO y H_2 mediante reformado interno de hidrocarburos. Para este tipo de electrolito, los ánodos suelen ser de Ni/YSZ, mientras en el cátodo se emplean perovskitas como electrocatalizador. Las altas temperaturas de operación imponen la necesidad de utilizar materiales especiales para el ensamblaje del conjunto de sistemas que engloban la pila, aumentando sustancialmente los costes. En este sentido, se han propuesto configuraciones basadas en el uso de electrolitos con mayor conductividad iónica, que podrían potencialmente operar a menor temperatura (sistemas SOFCs-IT; IT se refiere a temperatura intermedia). Entre ellas, destacan las configuraciones con electrolito basado en óxidos mixtos

de Ce-Gd que podrían permitir la operación a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^(10,12,13,14,15), disminuyendo los costes de los materiales necesarios para la conformación final de la pila ^(10,11,16). El tipo de configuración propuesto en este sentido incluiría $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) como electrolito, Ni-CGO como ánodo y combinaciones de perovskitas-CGO como cátodo. Además, estos sistemas SOFCs-IT podrían en principio emplear los mismos combustibles que las SOFCs de más alta temperatura ⁽¹⁷⁾.

Las pilas de combustible son, por tanto, dispositivos capaces de convertir directamente y de forma eficiente la energía química en electricidad y calor mediante la combinación electroquímica de un combustible con un oxidante. Esto hace que su desarrollo sea un área de gran interés. Además, la conversión directa en energía eléctrica, o finalmente a energía mecánica, resulta ventajosa respecto a los sistemas tradicionalmente usados para la obtención de energía (Figura 1.2). La más importante es el incremento de la eficiencia, asociada con la conversión directa de energía química en eléctrica. Esto es debido a que las pilas de combustible no se ven sujetas a las limitaciones del ciclo de Carnot que condiciona el rendimiento de las máquinas térmicas.

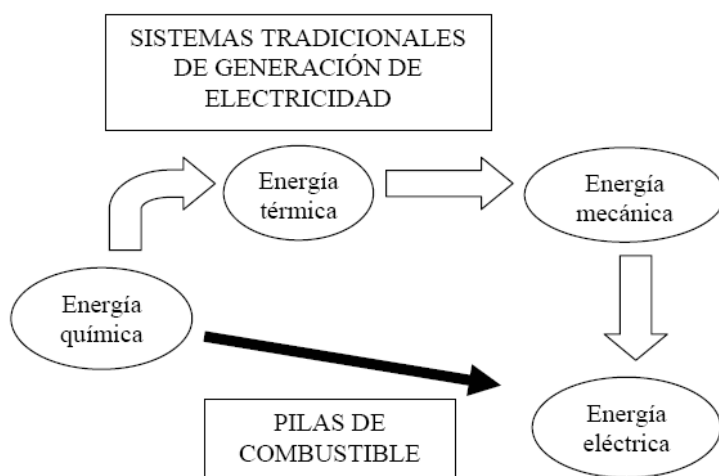


Figura 1.2. Comparación entre los sistemas tradicionales de generación de electricidad y las Pilas de Combustible para la obtención de energía eléctrica.

A modo orientativo, su eficiencia en la conversión de energía oscila entre 35-60% según el tipo de pila de combustible, alcanzando entre el 70-80% de eficiencia al combinar pilas de alta

temperatura con microturbinas, al objeto de aprovechar la energía calorífica de los efluentes involucrados en los procesos ^(3,10,18). No obstante los sistemas tradicionales no alcanzan en ningún caso eficiencias superiores al 40%, oscilando entre un 20-40% la eficiencia obtenida por sistemas convencionales de combustión interna ⁽³⁾. Además, el empleo de pilas de combustible no producen cantidades significativas de NO_x o emisión de partículas contaminantes asociadas a los procesos térmicos de combustión interna ^(3,19,20,21), mientras que la mejora de la eficiencia energética del proceso hace que la cantidad total de contaminantes emitidos se pueda disminuir apreciablemente en términos de balance global ⁽²¹⁾.

Por otro lado, las pilas de combustible pueden emplearse como baterías, ya que pueden almacenar una densidad de energía significativamente mayor que los dispositivos comunes, siendo también su recarga más fácil y rápida ⁽²²⁾. Finalmente, debido a la gran variedad de materiales que se pueden utilizar, es posible el empleo de diferentes combustibles, y, al no presentar partes móviles, no producen ruido ni requieren de un excesivo mantenimiento al no sufrir desgaste mecánico. La ausencia de ruido permite también que se puedan colocar en lugares próximos al punto de consumo de electricidad. Asimismo, las pilas pueden aplicarse en operaciones que requieran tanto un alto como bajo suministro energético, debido a su gran variedad modular y la posibilidad de ser portátiles ^(3,21).

1.2 Hidrógeno como combustible para pilas

Una de las principales limitaciones en el uso de estas tecnologías radica en el empleo generalizado de H_2 como combustible de las pilas. El H_2 es muy posiblemente el combustible del futuro; no obstante, hoy en día presenta numerosos problemas relacionados con su producción y almacenaje que deben ser solucionados antes de poder implantarse un uso generalizado a gran escala ⁽²³⁾.

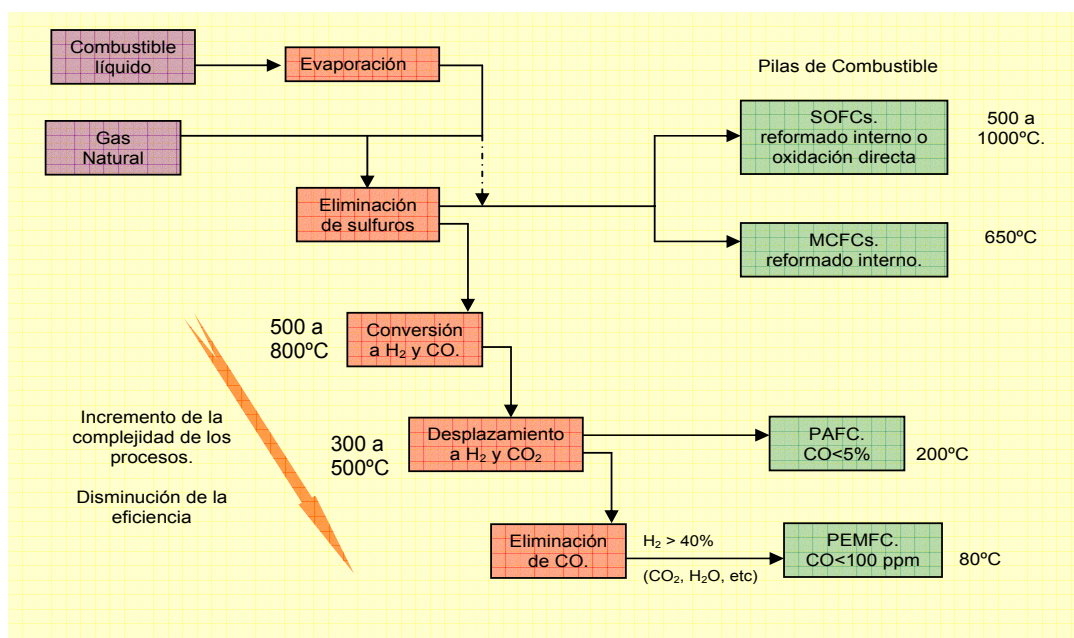


Figura 1.3. Esquema de procesamiento de hidrocarburos para la obtención de H_2 y su aplicación en pilas de combustible ⁽¹⁰⁾.

Actualmente se estima que un 96% del H_2 se produce por reformado de hidrocarburos, donde incluso con una optimización a gran escala en la producción, entre un 20-30% del combustible se pierde a lo largo de los procesos. No obstante, la infraestructura necesaria para estos procesos ya está desarrollada, optimizada y operativa ^(23,19,24), por lo que es la fuente de H_2 más factible actualmente o a corto plazo para su aplicación en pilas de combustible. En la Figura 1.3 se muestra un esquema del procesamiento de hidrocarburos para la obtención de H_2 y su aplicación en pilas de combustible.

El segundo problema son las aplicaciones móviles o portátiles, ya que el almacenamiento del H_2 es dificultoso y caro. Además de esto, las densidades de energía por unidad de volumen de H_2 almacenado son muy inferiores a las que se consiguen para hidrocarburos líquidos⁽¹⁹⁾.

1.3 Procesos Involucrados en el empleo de H_2 para PEMFCs

1.3.1 Hidrógeno como combustible en PEMFCs

Las PEMFCs son las más adecuadas para aplicaciones móviles o portátiles, sobre todo en el campo de automoción, donde están tomando una gran relevancia^(25,26). Asimismo, se está desarrollando de forma importante su aplicación en el suministro de energía a pequeña escala, como por ejemplo en viviendas. El empleo de estas pilas en estos sectores se debe, en parte, a sus bajas temperaturas de operación, entre 80-120°C. No obstante, entre otros problemas, es necesario la presencia de pasos de purificación durante el procesado de hidrocarburos para la obtención de un hidrógeno de alta pureza, que pueda ser utilizable por este tipo de pilas.

Uno de los aspectos más relevantes es la presencia de una cantidad apreciable de CO tras la producción de H_2 mediante procesos de reformado. Dicho CO actúa como un fuerte veneno de los electrodos basados en Pt, típicamente empleados en las PEMFCs, impidiendo el correcto funcionamiento de la pila. De este modo, una de las alternativas para solucionar este problema es la eliminación del CO de la corriente de H_2 hasta niveles de traza en los que no se inhiba el funcionamiento de la pila.

1.3.2 Proceso CO-PROX para purificación de H_2 aplicable en PEMFCs

Siguiendo al reformado de hidrocarburos para la obtención de H_2 , se disponen unidades para su purificación mediante la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS) (ver Figura 1.4). Esta reacción (Figura 1.5) permite reducir las concentraciones de CO proveniente del reformador y aumentar la de H_2 . Aunque la termodinámica de la reacción de WGS permitiría la conversión total del CO a baja temperatura, obviamente aparece en este caso una limitación cinética importante. El hecho de que los catalizadores más efectivos consigan su máxima actividad a temperaturas comprendidas entre 250-350°C, hace imposible un mayor desplazamiento de la reacción, resultando difícil obtener niveles de CO en la mezcla por debajo de $\approx 0.5\%$ ^(27,28). La termodinámica de la reacción WGS se ilustra en la Figura 1.5.

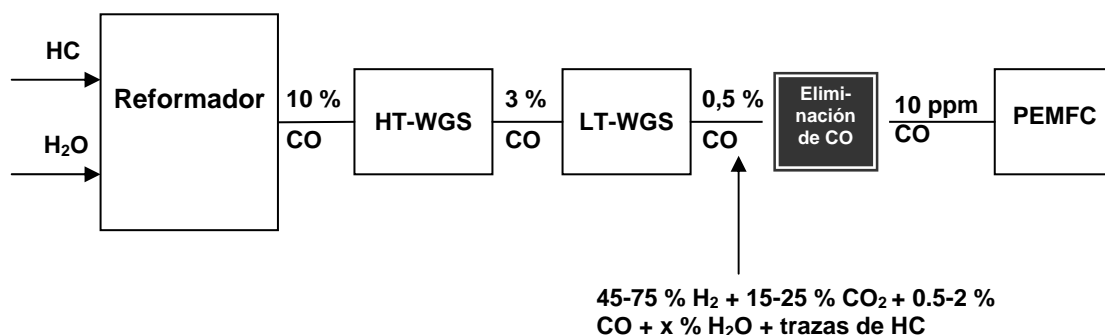


Figura 1.4. Esquema general del proceso de generación de hidrógeno a partir de hidrocarburos para uso en las PEMFCs.

De este modo, el gas producido tras los procesos de reformado de hidrocarburos y la reacción de WGS presenta una composición típica del 45-75% v/v. H_2 , 15-25%. v/v CO_2 , 0.5-2% v/v CO, más una cantidad variable de agua (típicamente pequeña) y trazas del combustible inicial ⁽²⁷⁾. Esta concentración de CO es aún relativamente alta y produce un rápido envenenamiento de los ánodos basados en Pt, típicamente Pt-Ru, que se emplean habitualmente en PEMFCs, impidiendo el funcionamiento eficiente de la pila.

En este sentido, es necesario introducir un paso más de purificación del hidrógeno. La oxidación preferencial de CO consiste en la oxidación selectiva del monóxido de carbono con O_2 externo en presencia de un exceso de H_2 (CO-PROX, terminología relativa a oxidación preferencial de CO), efluente resultante tras las reacciones de reformado y desplazamiento del gas de agua, y con la mínima pérdida de hidrógeno debido a la principal reacción competidora relacionada con su oxidación a agua. Este proceso ha sido reconocido como uno de los métodos más interesantes para dicha purificación desde un punto de vista económico, en comparación con otros métodos catalíticos (reacción de metanación, por ejemplo) o no catalíticos como, por ejemplo, el uso de membranas de difusión ^(26,29), para conseguir concentraciones de CO tolerables para el funcionamiento óptimo de la PEMFC, inferiores a 100 ppm de CO. En particular, la aplicación del proceso CO-PROX justo después de las unidades WGS y, a su vez, la aplicación de la pila tras la unidad de oxidación de CO supone un ahorro energético ya que cada proceso utiliza el calor proveniente de la corriente gaseosa de la etapa anterior ^(27,30,31).

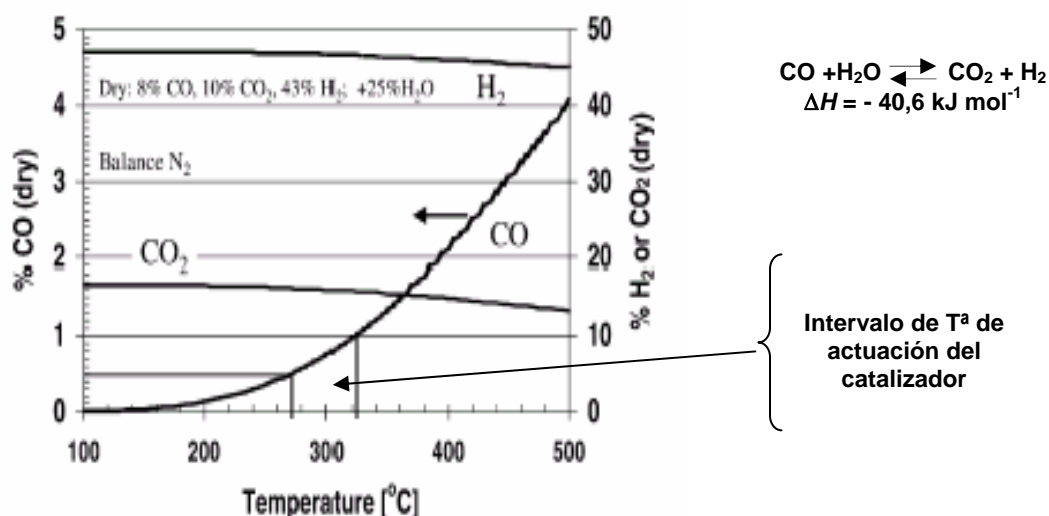


Figura 1.5. Concentraciones de CO, H₂ y CO₂ de acuerdo a la termodinámica de la reacción de WGS bajo condiciones típicas de mezcla proveniente del reformador. Se muestra el intervalo de operación de un catalizador comercial de FeCr, mediante el cual no se obtendrían concentraciones de CO por debajo del 0.5%⁽²⁸⁾

1.3.3 Catalizadores para el proceso CO-PROX

En la bibliografía científica existen diferentes tipos de catalizadores que han mostrado ser eficientes en el proceso CO-PROX⁽²⁷⁾, presentando diferente comportamiento ante factores como selectividad hacia la oxidación de CO, actividad catalítica, tiempo de vida o desactivación por la presencia de CO₂ y H₂O en la corriente a tratar y economía del proceso. Atendiendo a su naturaleza y modo de operación, estos catalizadores se pueden clasificar en tres grandes grupos.

El primero está basado en metales nobles, fundamentalmente Pt, que sigue los primeros desarrollos realizados por investigadores de la compañía Engelhard durante los años 60, en el ámbito de procesos relacionados con la producción de amoníaco, y que dieron lugar a las primeras patentes para este proceso⁽³²⁾. Estos sistemas consiguen disminuir el CO a niveles

aceptables, mostrando igualmente buenas condiciones de resistencia a CO_2 y H_2O . Sin embargo, presentan el inconveniente de su relativamente baja selectividad en el proceso, debido a su alta actividad en la reacción de oxidación de H_2 . Esto puede obligar a realizar el proceso en varios pasos con enfriamientos intermedios, teniendo en cuenta que las reacciones involucradas son altamente exotérmicas. Por otro lado, hay que tener en cuenta el alto precio del catalizador, pues los sistemas más eficientes requieren cargas relativamente altas de platino que rondan el 5% ⁽³²⁾.

Un segundo grupo lo constituyen los sistemas basados en Au soportado sobre diferentes materiales: TiO_2 , Fe_2O_3 , CeO_2 , etc ^(33,34,35). Estos catalizadores presentan una alta actividad en el proceso, lo que permite la conversión de CO a temperaturas relativamente bajas, de acuerdo con su buena actividad para la oxidación de CO. No obstante, presentan el inconveniente de ser poco resistentes a la presencia de H_2O , y, sobre todo, de CO_2 en la mezcla ^(27,35).

Una alternativa a estos sistemas, y que representa al tercer grupo, corresponde a los catalizadores constituidos por combinaciones entre óxido de cobre y óxidos basados en cerio ^(31,36,37). Estos catalizadores podrían ser los más rentables desde un punto de vista económico y presentan, en general, unas propiedades aceptables para el proceso. Su identificación como ventajosos para la oxidación preferencial es relativamente reciente, quedando aún por aclarar bastantes aspectos acerca de su estructura y funcionamiento en la reacción (incluyendo aspectos de desactivación por la presencia de CO_2 y/o H_2O), así como la relación entre éstos y la composición y método de preparación del catalizador. La presente Tesis doctoral pretende contribuir en este campo. Un análisis introductorio más detallado de este tipo de sistemas se presenta en el capítulo correspondiente.

1.4 Procesos involucrados en SOFCs

1.4.1 Hidrógeno como combustible para SOFCs

A diferencia de las PEMFCs que operan a temperaturas inferiores a 100 °C, las SOFCs y SOFCs-IT suelen operar a temperaturas altas (800-1000 °C) y (500-850°C), respectivamente. Este hecho facilita el aprovechamiento de la energía térmica producida junto con la eléctrica, y hoy en día, en particular las que operan a más alta temperaturas que presentan un mayor grado de desarrollo, son usadas principalmente en sistemas estacionarios para producción de electricidad a gran escala, partiendo de H₂ o metano como combustibles^(10,11,14). No obstante, las altas temperaturas de operación hacen que estas pilas puedan operar con otro tipo de combustibles.

Actualmente, el empleo de H₂ como combustible conlleva la problemática de su obtención, distribución y almacenaje, lo que por el momento hace que su uso no sea completamente factible desde un punto de vista económico. De este modo, la posibilidad de emplear otro tipo de combustibles como gas natural e hidrocarburos más pesados, hace que el empleo de las pilas de óxido sólido sea interesante. Además, en comparación con el aprovechamiento actual de los combustibles, las pilas SOFC presentan mayor eficiencia para producir energía y son más interesantes en relación a la cantidad de contaminantes que emitirían (considerando esquemas de balance global), siendo por tanto más eficiente el uso de estos combustibles en un proceso más respetuoso con el medio ambiente⁽²⁰⁾. Además poseen una eficiencia superior a otros tipos de pilas de combustible: PEMFCs eficiencia entre 35-40%, PAFCs 40%, AFCs 30-40%, MCFCs 45% y SOFCs 45-60% donde la eficiencia de esta última puede ser aumentada por encima del 70% al emplearse junto con sistemas de microturbinas para el aprovechamiento de energía procedente del calor necesario para los procesos^(3,10,18).

1.4.2 Reacción de oxidación directa de hidrocarburos en ánodos de SOFCs

La operación de las SOFCs a altas temperaturas combinado con su habilidad para utilizar CO como combustible y con el hecho de poseer una alta resistencia al envenenamiento por impurezas, hacen en principio factible su posible operación directa con hidrocarburos

comerciales. De este modo, no sería necesario emplear ni procesadores externos para la obtención de H_2 , ni sistemas de purificación del mismo, reduciendo sustancialmente la complejidad de los sistemas.

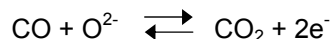
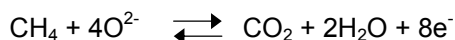
En este sentido, se plantean diversas alternativas para la aplicación directa de hidrocarburos en SOFCs y SOFCs-IT. Uno de estos procesos consiste en disponer una configuración que de lugar al reformado interno con vapor de agua sobre el ánodo; donde seguidamente se produzcan las reacciones electrocatalíticas con el CO y H_2 producidos. Sin embargo, es necesario un control en la mezcla de hidrocarburo y agua para evitar problemas de desactivación y pérdida de funcionamiento de la pila, que dan lugar a una pobre durabilidad. Dentro de éstos, destaca la deposición de carbón generada por pirólisis de los hidrocarburos, especialmente sobre el ánodo ^(38,39), así como sobre otros componentes activos dentro de la pila. Además, los procesos de reformado son fuertemente endotérmicos, mientras los procesos electroquímicos para la oxidación de CO e H_2 son levemente exotérmicos. Este hecho se traduce en inestabilidades en la temperatura difíciles de controlar, provocando un mal comportamiento de la pila, y que además, pueden conllevar a la ruptura de los hidrocarburos para generar depósitos de carbono ^(9,40).

La necesidad de introducir mezcla de reformado en lugar de directamente el hidrocarburo solo proviene principalmente del empleo de ánodos basados en Ni, tradicionalmente usado en SOFCs por sus propiedades conductoras y sus excelentes propiedades catalíticas en reacciones de reformado de hidrocarburos ^(10,14). La alta actividad de dicho metal para la ruptura de enlaces C-H favorece en cambio la formación de depósitos de carbono sobre el mismo, causando la desactivación del sistema ^(41,42); en este sentido, la actividad catalítica del Ni para el craqueo o pirólisis de hidrocarburos procede a temperaturas que dependen del tipo de hidrocarburo empleado (como cabe esperar, disminuye con el aumento en la longitud de la cadena hidrocarbonada); por ejemplo $T > 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CH_4 , $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para etano ^(43,41). Ello obliga a emplear determinadas condiciones en el reformado de los mismos; por ejemplo, para CH_4 , deben usarse relaciones $H_2O/CH_4 > 2$ ^(42,44), con la consiguiente disminución de la eficiencia energética total ⁽¹⁰⁾. Asimismo, otro inconveniente del Ni para operación a temperaturas próxima a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, en SOFCs-IT, es la formación de NiO a presiones relativamente altas de los productos oxidados ⁽⁴⁵⁾ que podría corregirse aumentando la presión

de CO con condiciones de reformado parcial; pero entonces puede aumentar la deposición de carbono por la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$)⁽⁴³⁾.

Otra posibilidad es el reformado seco de CH_4 con CO_2 (situación característica cuando se usa biogás como combustible). Este proceso es teóricamente posible y se emplea en algunos intervalos de composición entre CH_4 y CO_2 ^(9,46,47). Sin embargo, la composición del biogás varía con el tiempo y la localización de la fuente, factor que dificulta su uso. Además, para su empleo práctico es necesaria una eliminación eficiente de los sulfuros que pueda contener, y otros contaminantes como SH_2 y NH_3 ⁽⁴⁸⁾ que envenenan el ánodo, causando la desactivación de la SOFC. No obstante, es una propuesta interesante en la que actualmente se está trabajando activamente.

En cualquier caso, las SOFCs pueden también operar directamente con hidrocarburos sin la adición de oxidantes de reformado usando el ánodo como electrocatalizador con el suministro de iones O^{2-} transportados a través del electrolito para dar lugar a la oxidación electrocatalítica directa del combustible^(20,9,44,49). En este sentido, los hidrocarburos pueden ser parcialmente oxidados a CO e H_2 , que también serían subsiguientemente oxidados electrocatalíticamente, o completamente oxidados a CO_2 y H_2O , según las reacciones que se exponen a continuación:



De este modo, la oxidación directa de hidrocarburos es una opción muy atractiva para su aplicación en SOFCs. Sin embargo, en mayor medida que durante el reformado de hidrocarburos, el principal inconveniente de este modo de operación es la deposición de carbón por pirólisis del combustible, cuya eliminación en ausencia de oxidantes es extremadamente

difícil. En este sentido, estudios recientes han propuesto nuevas formulaciones de ánodos, que presentan unas características prometedoras para su aplicación en la oxidación directa de hidrocarburos^(43,50).

1.4.3. Materiales para ánodos de SOFCs

Como ya se ha mencionado, el ánodo es el electrodo donde se produce la oxidación de los combustibles. La temperatura es un factor importante para el funcionamiento del mismo, así como para la elección de los materiales que lo constituyen. En este sentido, el material anódico más común es el Ni, ya que ha mostrado un buen funcionamiento en todos los intervalos de temperaturas de aplicación de este tipo de pilas. Este Ni se une a un material cerámico, el cual permite la conducción iónica, como es YSZ, o combinaciones de éste con CeO₂.

No obstante, los inconvenientes inherentes del uso del níquel al aplicar hidrocarburos como combustible centran las investigaciones de los ánodos en buscar nuevos materiales o nuevas formulaciones para obtener buenas propiedades electrocatalíticas con una baja actividad para los procesos de pirólisis del combustible, de modo que los hidrocarburos puedan ser usados directamente⁽¹⁷⁾.

En cuanto a los materiales constitutivos de los ánodos, existen diferentes parámetros a tener en cuenta para su elección:^(17,51)

- a) Conductividad electrónica alta.
- b) Altos coeficientes de difusión de oxígeno.
- c) Cinéticas rápidas en el intercambio de oxígeno superficial.
- d) Compatibilidad térmica y difusional con el electrolito.
- e) Alta actividad electroquímica ante la oxidación de los combustibles.
- f) Estabilidad en condiciones reductoras.
- g) Compatibilidad química entre los componentes de la pila.

Además, los componentes anódicos deben presentar baja actividad ante la formación de depósitos de carbono y tolerancia a los sulfuros si se pretende utilizar hidrocarburos comerciales o menos refinados como combustible directo.

Estos criterios convergen (en particular en el caso de SOFCs-IT que empleen electrolito de CGO) hacia ánodos que contienen compuestos basados en CeO_2 ^(10,14). Sus buenas propiedades potenciales para operar a temperatura intermedia, a diferencia de los basados en YSZ usados generalmente en SOFC de alta temperatura, ha sido ampliamente demostrada ^(10,14,52,53,54). Un aspecto interesante del uso de compuestos basados en CeO_2 para los ánodos se relaciona directamente con el punto (c), dadas sus buenas propiedades catalíticas en reacciones que siguen mecanismos tipo Mars-van Krevelen, con oxidación y reducción alternantes del catalizador ^(51,55,56). Por otro lado, los puntos (a) y (b) indican que el ánodo en su conjunto debe ser un buen conductor mixto, iónico y electrónico. Dicha propiedad se cumple a $T > 500^\circ\text{C}$ en algunos óxidos de cerio dopados ⁽⁵⁵⁾, pero incluso en las condiciones reductoras presentes durante la operación, la conductividad electrónica proporcionada por estos óxidos resulta por sí sola insuficiente para la operación continua ⁽⁴¹⁾. Por ello, es necesario añadirles metales conductores, más o menos activos catalíticamente, que proporcionen a la unión entre cerámico y metal una buena conductividad electrónica y actúen como colectores de corriente ⁽¹⁰⁾. Como se ha comentado anteriormente, el metal más comúnmente utilizado, y que en este caso proporciona además excelentes propiedades catalíticas según se comentó anteriormente, es el Ni.

Una alternativa al Ni en los ánodos de SOFCs para emplear hidrocarburos directamente como combustible, particularmente para producir oxidación directa, ha sido desarrollada por el grupo de Gorte y Vohs en la Universidad de Pennsylvania ^(41,49,50,57,58,59,60,61). Se basa en el empleo de uniones cerámico-metal de YSZ con Cu que incluyen también CeO_2 como componentes anódicos. Éstos permiten obtener densidades de potencia significativas incluso para muy diversos hidrocarburos líquidos y gaseosos, en condiciones de oxidación directa y, en general, de forma razonablemente estable ^(41,49). Además, hacen más viable usar las celdas para la oxidación directa de combustibles con presencia de cantidades de azufre de hasta 5000ppm ⁽⁶²⁾, a diferencia de las celdas con ánodos Ni-YSZ ⁽⁶³⁾.

En este sentido, la principal ventaja mostrada para este tipo de materiales radica en su mayor versatilidad para el manejo de combustible frente a otros que precisan usar H_2 .

De este modo, la presente tesis doctoral, abarca un estudio inicial de nuevas formulaciones de materiales aplicables como ánodos de SOFCs o SOFCs-IT, basados en uniones cerámico-metal de Cu y CeO_2 u óxidos mixtos Ce-Gd, Ce-Tb.

1.5 *Objetivos generales y desarrollo de la memoria*

La motivación general del trabajo presentado en esta memoria radica en la importante relevancia que están tomando hoy en día el empleo de generadores de energía alternativos, cuya emisión de contaminantes sea inferior a los sistemas que actualmente se emplean; este es el caso de las pilas de combustible. No obstante, existen diferentes problemas que han de ser solventados con objeto de optimizar tanto los procesos involucrados como los materiales empleados, para dar lugar a una aplicación y comercialización en un ámbito general de dichas pilas de combustible.

Para ello, y en base a las aplicaciones propuestas en la bibliografía científica para sistemas basados en cobre y cerio, así como a la experiencia del grupo en este tipo de sistemas, el presente trabajo se ha centrado en dos objetivos generales diferentes:

- Por un lado, la optimización y estudio de catalizadores basados en combinaciones CuO-CeO₂ para procesos de eliminación de CO enfocados a la purificación de H₂ proveniente del reformado de hidrocarburos y WGS, que permitan el uso del correspondiente efluente rico en hidrógeno en pilas de combustible que operan a baja temperatura.
- Por otro lado, el estudio de nuevas formulaciones, también basadas en cobre y cerio para el desarrollo de materiales potencialmente aplicables como ánodos de SOFCs o SOFCs-IT en condiciones de oxidación directa de hidrocarburos como fuente de obtención de energía más eficiente y menos contaminante que los sistemas actuales.

En cualquier caso se han comparado materiales donde la incorporación del cobre a los soportes se realiza mediante dos métodos de síntesis diferentes. El primero, basado en la impregnación, comúnmente empleado por su bajo coste. El segundo, basado en la coprecipitación mediante el empleo de microemulsiones inversas. Mediante este último, se ha comprobado la obtención de sistemas con una mayor homogeneidad tanto en su estructura como en su composición, así como la posibilidad de generar óxidos mixtos.

Dentro del primer objetivo general, se pretende caracterizar los catalizadores obtenidos y explorar sus propiedades redox, al objeto de dilucidar posibles diferencias entre estos, en

función del método de síntesis y la carga en cobre incorporada, para lo que se han empleado técnicas como DRX, isothermas de N_2 , Raman, microscopía electrónica y XPS, así como ensayos TPR- H_2 y TPR-CO.

Además, se han realizado ensayos de actividad catalítica en condiciones del proceso CO-PROX, junto con ensayos en modo Operando, para lo que se han empleado espectroscopías DRIFTS y XAFS. Éstos pretenden alcanzar un entendimiento más profundo de los procesos que tienen lugar en la oxidación preferencial de CO, así como dilucidar qué especies están involucradas en las diferentes reacciones que tienen lugar en este tipo de procesos.

Por otra parte, dentro del segundo objetivo general, se plantea la obtención y caracterización de nuevos sistemas basados en cobre y cerio que en algún caso también incorporan Gd o Tb como agentes dopantes, usando las técnicas ICP-AES, DRX y Raman. Además, se pretende comprobar el comportamiento de dichos sistemas ante la interacción con CH_4 , en función del método de síntesis empleado, carga introducida de cobre e incorporación de dopantes como Gd o Tb. Para ello, se emplearán ensayos de actividad de RTP- CH_4 y posterior caracterización de los materiales mediante DRX y Raman. Por último se comprobará la posible formación de depósitos de carbono tras RTP- CH_4 , mediante ensayos OTP.

1.6 Bibliografía

1. W. R. Grove. *Phil. Mag. Ser.* 314, (1839), 127.
2. U. Bossel. *The birth of the fuel cell. European Fuel Cell Forum: Oberrohrdorf.* 2000.
3. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming. *Fuel Cells.* 1, (2001), 5.
4. A. U. Dufour. *J. Power Sources.* 71, (1998), 19.
5. D. Hart. *J. Power Sources.* 86, (2000), 23.
6. S. G. Chalk, J. F. Miller, F. W. Wagner. *J. Power Sources.* 86, (2000), 40.
7. F. Du Melle. *J. Power Sources.* 71, (1998), 7.
8. P. W. Atkins. *Physical Chemistry.* 5th ed. Oxford University Press: Oxford. 1994.
9. R. M. Ormerod. *Chem. Soc. Rev.* 32, (2003), 17.
10. B. C. H. Steele, A. Heinzl. *Nature.* 414, (2001), 345.
11. B.C.H. Steele. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1053.
12. J. R. Jurado. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1133.
13. V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F. M. B. Marques, J. R. Frade. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1105.
14. J. M. Ralph, A. C. Schoeler, M. Krumpelt. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1161.
15. R. Doshi, V. L. Richards, J. D. Carter, X. Wang, M. Krumpelt. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 1273.
16. S. P. S. Badwal. *Solid State Ionics.* 143, (2001), 39.
17. K. C. Wincewicz, J. S. Cooper. *J. Power Sources.* 140, (2005), 280.
18. EG&G Services, Parsons, Inc. Science Applications International Corporation. U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. Morgantown, West Virginia. Fuel Cell Handbook. (fifth edition) octubre 2000 y (seventh edition) noviembre 2004.
19. S. McIntosh, R. J. Gorte. *Chem. Rev.* 104, (2004), 4845.
20. A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irving, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs. *Nature materials.* 3, (2004), 17.
21. A. Bauen, D. Hart. *J. Power Sources.* 86, (2000), 482.
22. H. A. Catherino, J. F. Burgel, A. Rusek, F. Feres. *J. Power Sources.* 80, (1999), 17.
23. J. N. Armor. *Appl. Catal. A.* 176, (1999), 159.

24. M. Shelef, R. W. McCabe. *Catal. Today*. 62, (2000), 35.
25. J. Yamaguchi, S. Kawatsu. *J. Power Sources*. 71, (1998), 150.
26. C. D. Dudfield, R. Chen, P. L. Adcock. *Int. J. Hydrogen Energy*. 26, (2001), 763.
27. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis. *Catal. Today*. 75, (2002), 157.
28. W. Ruettinger, O. Ilinich, R. J. Farrauto. *J. Power Sources*. 118, (2003), 61.
29. B. Emonts. *J. Power Sources*. 71, (1998), 288.
30. R.A. Lemons. *J. Power Sources*. 29, (1990), 251.
31. G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Catal. A: General*. 244, (2003), 155.
32. O. Korotkikh, R. Farrauto. *Catal. Today*. 62, (2000), 249.
33. F. Boccuzzi, A. Chiorino. *J. Phys. Chem. B*. 104, (2000), 5414.
34. M. J. Kahlich, A. Gasteiger, R. J. Behm. *J. Catal.* 182, (1999), 430.
35. G. Panzera, V. Modafferi, S. Candamano, A. Donato, F. Frusteri, P. L. Antonucci. *J. Power Sources* 135, (2004), 177.
36. J. B. Wang, S-C. Lin, T-J. Huang. *Appl. Catal. A*. 232, (2002), 107.
37. G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec. *J. Catal.* 213, (2003), 135.
38. R. M. Ormerod. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 122, (1999), 35.
39. J. R. Rostrup-Nielsen, L. J. Christiansen. *J. Catal.* 126, (1995), 381.
40. C. H. Bartholomew. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24, (1982), 67.
41. S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs. *Appl. Catal. A*. 200, (2000), 55.
42. A.-L. Sauvet, J. Fouletier. *J. Power Sources*. 101, (2001), 259.
43. E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett. *Nature*. 400, (1999), 649.
44. O. A. Marina, M. Mogensen. *Appl. Catal. A*. 189, (1999), 117.
45. B. C. H. Steele. *Solid State Ionics*. 129, (2000), 95.
46. J. Staniforth, R. M. Ormerod. *Green Chem.* 3, (2001), G61.
47. J. Huang, R.J. Crookes. *Fuel*. 77, (1998), 1793.
48. R. Burch, B.W.L. Southward. *J. Catal.* 198, (2001), 286.
49. S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Nature*. 404, (2000), 265.
50. S. Park, R. Craciun, V. Radu, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 3603.
51. B. C. H. Steele, P. H. Middleton, R. A. Rudkin. *Solid State Ionics*. 40/41, (1990), 388.
52. B. C. H. Steele. *Solid State Ionics*. 134, (2000), 3.

53. X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura. *J. Power Sourc.* 83, (1999), 170.
54. O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen. *Solid State Ionics.* 123, (1999), 199.
55. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. *Solid State Ionics.* 129, (2000), 63.
56. A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, (1996), 439.
57. R. Craciun, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, C. Wang, W. L. Worrell. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 4019.
58. R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. Wang. *Adv. Mater.* 12, (2000), 1465.
59. H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001), A693.
60. R. J. Gorte, J. M. Vohs, R. Craciun. *Patentes.* WO 00/52780; US 2001/0029231 A1; US 2001/0053471 A1.
61. H. Kim, C. Lu, W. L. Worrell, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002), A247.
62. H. Kim, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Chem. Commun.* (2001) 2334.
63. Y. Matsuzaki, I. Yasuda. *Solid State Ionics.* 132, (2000), 261.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

2.1.1 Método de Microemulsión

Generalmente, al mezclar una solución acuosa con un líquido orgánico inmiscible y una sustancia anfótera, se obtiene una emulsión turbia, que tras un tiempo produce nuevamente la separación de las fases acuosa y orgánica. Schulman observó que esta emulsión inestable podía convertirse en una mezcla óptimamente transparente y termodinámicamente estable mediante la adición de un alcohol ^(1,2), siendo el primero en usar el término microemulsión para estas mezclas estables que contienen dos componentes que no son miscibles. Dichas mezclas son macroscópicamente homogéneas pero microscópicamente heterogéneas. En el caso en que la correspondiente mezclas sea rica en el componente orgánico, ésta se denomina microemulsión inversa, y está caracterizada por la presencia de gotitas de agua de tamaño nanoscópico dispersas en el medio orgánico mayoritario y que coagulan con la disminución de la temperatura. El tamaño de las gotitas ronda entre 1-100nm, en función de las relaciones de anfótero/orgánico/agua empleadas ⁽²⁾. Dentro de las mezclas que generan microemulsión pueden usarse tres o cuatro componentes ⁽³⁾: Una fase acuosa, una fase orgánica y un surfactante con naturaleza anfótera para hacer miscibles ambos componentes; además, se suele añadir un cosurfactante, que permite disminuir la rigidez de las membranas interfaciales y prevenir la formación de fases cristalinas en el líquido, geles metaestables o fases en la macroemulsión ^(4,5).

Entre las múltiples aplicaciones de las microemulsiones, en este trabajo se han preparado catalizadores de óxidos metálicos nanoestructurados mediante el empleo de microemulsiones inversas ^(3,6), método que permite un buen control de las características estructurales de este tipo de sistemas ^(7,8). La base del procedimiento es que las correspondientes gotas de la fase acuosa dentro de la microemulsión actúen como reactores de síntesis de tamaño nanoscópico. Tal confinamiento espacial parece un aspecto clave para alcanzar condiciones óptimas de homogeneidad durante la preparación.

Para ello, se han preparado microemulsiones de agua en orgánico, empleando condiciones donde la fase acuosa se encuentra en forma de gotas de tamaño nanométrico, rodeadas por una monocapa de moléculas de surfactante y cosurfactante, dentro de un disolvente orgánico

no polar, que constituye la fase mayoritaria ^(9,10). El procedimiento para la obtención del sólido precursor consiste en usar un método de precipitación (o, en su caso, coprecipitación) en el que los correspondientes precursores inorgánicos se disuelven en la correspondiente fase acuosa de las microemulsiones. Para ello, se mezclan generalmente dos microemulsiones, de las mismas características en cuanto a las proporciones de sus componentes principales, una que contiene una solución acuosa de las sales metálicas precursoras y la otra con una solución acuosa de una base que se emplea como agente precipitante. Cuando se mezclan, se produce la interacción entre las gotas de ambas emulsiones, las cuales actúan como microrreactores para producir en su interior las reacciones de precipitación (en principio, como hidróxidos) de los cationes metálicos.

Los componentes utilizados en la preparación de las microemulsiones fueron: N-heptano 99% (Scharlau) como disolvente orgánico, Tritón X-100 SigmaUltra (Sigma) como surfactante, y 1-Hexanol 98% como cosurfactante, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99% (Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck), y para algunos casos $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99,9% (acetato) (Alfa Aesar) o $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,9% (Sigma Aldrich), para la solución salina; para la solución básica, se empleó hidróxido de tetrametilamonio 25% p/p en disolución acuosa (TMAH) (Alfa Aesar). La proporción en peso de orgánico/acuoso/surfactante/cosurfactante fue: 58/8/19/15 ⁽⁸⁾.

El procedimiento completo para la síntesis constó de las siguientes etapas:

- Preparación de las microemulsiones salina y básica: Inicialmente se mezclan orgánico, surfactante y cosurfactante, manteniendo en agitación durante una hora. Transcurrido este tiempo se adicionan las disoluciones acuosas, salina o básica, de forma independiente, dando lugar a las dos microemulsiones, salina y básica, respectivamente, manteniendo la agitación en ambas durante otra hora.
- Mezcla de ambas microemulsiones, seguido de agitación durante 24 horas, tiempo en el que se produce la precipitación de los hidróxidos metálicos correspondientes.
- Centrifugación y decantación para separar el sólido obtenido y posterior lavado del sólido precursor con metanol, para eliminar los restos de orgánico ocluidos en este.
- Secado del sólido precursor a 100°C durante 24h.

➤ Calcinación del sólido precursor en aire para obtener los óxidos correspondientes; la temperatura aplicada depende de la posterior aplicación de los materiales.

Dentro de la bibliografía científica, y considerando que el objetivo es la síntesis de los correspondientes óxidos, se han propuesto para este tipo de sistemas temperaturas óptimas de calcinación que fluctúan entre los 400 y 600°C para la aplicación como catalizadores en el proceso CO-PROX^(11,12,13). No obstante, en base a las elevadas superficies específicas obtenidas tras calcinación a 500°C para estos materiales (superiores a 100 m²/g.)⁽¹⁴⁾, se ha seleccionado esta temperatura como óptima para sistemas sintetizados por coprecipitación. El método permite obtener sistemas nanoestructurados (con tamaños de cristal en el rango de las unidades de nm) con una alta homogeneidad en su estructura⁽¹⁵⁾, así como la eliminación total de los precursores orgánicos e inorgánicos (los correspondientes contraaniones) empleados en la síntesis de estos materiales⁽¹³⁾.

Por otro lado, dentro de sistemas basados en CuO-CeO₂ para su aplicación como ánodos de pilas de combustible de alta temperatura, inicialmente se calcinan a 500°C para eliminar los correspondientes precursores y seguir el mismo protocolo de calcinación empleado en los sistemas obtenidos por impregnación. Posteriormente, a efectos prácticos, se calcinan a 950°C debido a que los materiales obtenidos a partir de esta temperatura permiten hacer preparaciones con una buena adhesión al electrolito⁽¹⁶⁾.

Todas las calcinaciones se llevaron a cabo con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹ en aire y manteniendo la temperatura final durante un período de 2 h.

➤ **Sistemas CuO-CeO₂ aplicados en el proceso CO-PROX**

El empleo de otros métodos de síntesis basados en combustión^(17,18) o sol-gel⁽¹⁹⁾ para obtener catalizadores basados en CuO-CeO₂ han dado lugar a soluciones sólidas Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} con $x \leq 0,1$. De este modo, se ha elegido esta relación atómica como intermedia, así como otras dos composiciones, una con menor contenido en cobre y otra con mayor, para sintetizar un total de 3 muestras mediante coprecipitación en microemulsión inversa. Así, se han sintetizado los siguientes sistemas, donde los contenidos atómicos nominales de Ce y Cu, son los indicados por los subíndices: Ce_{0,95}Cu_{0,05}O_{2-δ}, Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_{2-δ}, Ce_{0,8}Cu_{0,2}O_{2-δ}.

➤ **Sistemas basados en CuO-CeO₂ aplicables como ánodos de SOFCs**

En la aplicación de estos sistemas como ánodos de SOFCs para la oxidación directa de hidrocarburos, cabe esperar que el método de síntesis por microemulsión inversa presente ciertas ventajas con respecto a otros métodos existentes. Entre ellas, la obtención de sistemas con una fase de CuO mejor dispersa y con menor tamaño de cristal, así como una alta homogeneidad, tanto en su composición como en su estructura, que permitiría un mejor contacto entre los componentes ⁽⁸⁾; incluso la incorporación de cierta cantidad del cobre en la red fluorita de los óxidos basados en cerio, hecho que ha sido evidenciado por el grupo en sistemas calcinados a menor temperatura ⁽²⁰⁾, y que mejoraría la conductividad iónica del material. Asimismo, estudios realizados en óxidos mixtos nanoestructurados basados en CeO₂ han mostrado su homogeneidad de fases y una elevada estabilidad térmica en estos materiales ^(8.e).

Además, en la síntesis de estos materiales es necesario introducir un metal conductor, como es el cobre, entre el 20 y 60% p/p., de modo que proporcione al cermet (unión cerámico-metal) resultante, una buena conductividad electrónica y actúe como colector de corriente ⁽²¹⁾. Por otro lado, la adición de metales dopantes podría mejorar tanto el comportamiento como conductor mixto, iónico y electrónico ⁽²²⁾, como la actividad electrocatalítica ⁽²³⁾ en los sistemas. Además, el empleo de óxidos mixtos que conservan la estructura fluorita del CeO₂, como ocurre en los dopajes con Gd y Tb, podría mejorar la actividad para la reacción de oxidación de hidrocarburos ⁽²⁴⁾.

De este modo, se han sintetizado los siguientes sistemas: 20 y 40% p/p Cu/CeO₂, 20 y 40% p/p Cu/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} y 20 y 40% p/p Cu/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_{2-δ}, donde los subíndices indican las relaciones atómicas nominal entre cerio y dopante (Gd o Tb).

2.1.2 Método de impregnación

El método de impregnación ha sido y es ampliamente empleado para la síntesis de catalizadores debido a su sencillez y bajo coste ⁽²⁵⁾, de modo que ha sido elegido como segundo método de síntesis para la obtención de otra serie de catalizadores estudiados en la presente tesis doctoral.

Como soporte para la preparación de estos sistemas se empleó óxido de cerio para la aplicación en catalizadores de CO-PROX y además de éste, óxidos mixtos $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ para la aplicación en ánodos de SOFCs. Todos los soportes fueron preparados mediante el método de microemulsiones inversas ^(7,8), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.1.1, siendo inicialmente calcinados a 500°C en atmósfera de aire con el fin de obtener los óxidos con una superficie específica relativamente alta, que permita una mejor dispersión del componente impregnado.

Los soportes fueron impregnados siguiendo el método de impregnación a humedad incipiente o, para los casos de altas concentraciones en cobre, 20 y 40% p/p, impregnación húmeda ^(25,26), empleando disoluciones acuosas de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Merck)), en concentraciones adecuadas para obtener las cargas de cobre elegidas.

Tras la impregnación, se procedió al secado de las muestras a 100°C durante 24 h. y una posterior calcinación a 500 °C durante 2 h., para los sistemas de ambas aplicaciones, y una posterior calcinación a 950 °C durante 2 h. para los sistemas aplicables como ánodos.

➤ **Sistemas CuO-CeO₂ aplicados en el proceso CO-PROX**

En estudios previos realizados por el grupo se obtuvieron sistemas basados en CeO₂ con áreas específicas próximas a 100 m² g⁻¹ empleando el método de microemulsiones inversas seguido de calcinación a 500 °C. El material mostraba además un tamaño promedio de cristal de 7,7 nm, con una dispersión relativamente baja de tamaño de partícula ⁽²⁷⁾. Por otro lado diversos estudios de la bibliografía científica han mostrado cómo un mayor grado de dispersión del CuO sobre el CeO₂, sin la formación de aglomerados cristalinos de CuO, aporta una mejor actividad catalítica ^(14,28). Asimismo, estudios previos proponen que el mayor grado de dispersión posible, generando una monocapa es de 1,2 mmol de CuO por cada 100 m² de CeO₂ en sistemas CuO-CeO₂ ⁽²⁹⁾. De esta forma, para muestras de aproximadamente 100 m² g⁻¹, el recubrimiento de la superficie con una máxima dispersión teórica se obtendría introduciendo aproximadamente un 5,4% en peso de Cu. Por este motivo, en este trabajo se ha seleccionado un 5% en peso de Cu como valor máximo y tres valores por debajo de éste, para obtener un total de 4 catalizadores. Obteniéndose los siguientes sistemas con los % Cu p/p indicados: 0,5%Cu/CeO₂, 1%Cu/CeO₂, 3%Cu/CeO₂, 5%Cu/CeO₂.

➤ **Sistemas basados en CuO-CeO₂ aplicados como ánodos de SOFCs o SOFCs-IT**

Para la preparación de esta serie de muestras mediante impregnación se utilizan las mismas cargas de cobre que las empleadas para el método de microemulsión. Así, se preparan los siguientes materiales: 20 y 40% p/p Cu/CeO₂, 20 y 40% p/p Cu/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} y 20 y 40% p/p Cu/Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_{2-δ}, donde los subíndices en los soportes indican las relaciones atómicas nominal entre Ce y dopante (Gd o Tb). Como se comentó anteriormente, tras la impregnación sobre los correspondientes soportes (calcinados a 500 °C) y posterior calcinación del conjunto a 500 °C durante 2 h, los materiales obtenidos se calcinan finalmente a 950 °C durante 2 h, en todo caso en atmósfera de aire.

2.1.3 Nomenclatura

Con objeto de no utilizar fórmulas extensas, se ha empleado la nomenclatura que se muestra en las Tablas 2.1 y 2.2.

Para los sistemas aplicados como catalizadores de CO-PROX, sintetizados mediante el método de impregnación, se ha usado un número inicial indicativo del tanto por ciento en peso de cobre nominal incorporado, seguido del símbolo de dicho elemento. No incluyendo ninguna referencia al soporte ya que para todos los casos es el mismo (CeO₂). En los sistemas sintetizados por coprecipitación mediante microemulsiones inversas han sido incluidos los dos elementos metálicos de los sistemas, empleando como subíndice la relación atómica nominal. Ver Tabla 2.1.

Para la nomenclatura empleada en los sistemas con aplicación en ánodos, cabe destacar el empleo de un número inicial que indica el % p/p de cobre introducido, tras el que se muestra el símbolo de este elemento, Cu, y la siguiente o siguientes letras en mayúsculas indican el soporte empleado (C=CeO₂ y CG o CT para los óxidos mixtos Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-δ} o Ce_{0,8}Tb_{0,2}O_{2-δ} respectivamente), finalmente, separado por un punto y con letra minúscula se indica el método de síntesis, **i** = síntesis mediante impregnación, y **m** = síntesis por coprecipitación mediante microemulsiones inversas. Ver Tabla 2.2.

Tabla 2.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados para su aplicación en oxidación preferencial de CO en corrientes ricas en H₂.

Sistema	Nomenclatura del catalizador	Tipo de síntesis
0,5%Cu / CeO ₂ 1%Cu / CeO ₂ 3%Cu / CeO ₂ 5%Cu / CeO ₂	0,5Cu 1Cu 3Cu 5Cu	Impregnación a humedad incipiente de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O sobre CeO ₂ nanoestructurado previamente sintetizado mediante microemulsiones inversas.
Ce _{0,95} Cu _{0,05} O _{1,95} Ce _{0,9} Cu _{0,1} O _{1,9} Ce _{0,8} Cu _{0,2} O _{1,8}	Ce _{9,5} Cu _{0,5} Ce ₉ Cu ₁ Ce ₈ Cu ₂	Coprecipitación de cobre y cerio mediante microemulsiones inversas.

Tabla 2.2. Nomenclatura empleada para los sistemas preparados para su aplicación en pilas de combustible de óxido sólido.

Sistema	Nomenclatura del catalizador	Tipo de síntesis
20%Cu / CeO ₂ 40%Cu / CeO ₂ 20%Cu / Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} 40%Cu / Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} 20%Cu / Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ} 40%Cu / Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ}	20CuC.i 40CuC.i 20CuCG.i 40CuCG.i 20CuCT.i 40CuCT.i	Impregnación húmeda de Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O sobre soportes de CeO ₂ , Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} y Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ} nanoestructurados previamente sintetizado por coprecipitación mediante microemulsiones inversas.
20%Cu-CeO ₂ 40%Cu-CeO ₂ 20%Cu-Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} 40%Cu-Ce _{0,9} Gd _{0,1} O _{2-δ} 20%Cu-Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ} 40%Cu-Ce _{0,8} Tb _{0,2} O _{2-δ}	20CuC.m 40CuC.m 20CuCG.m 40CuCG.m 20CuCT.m 40CuCT.m	Coprecipitación de sales de cobre, cerio y gadolinio o terbio, mediante microemulsiones inversas.

2.2 Técnicas de Caracterización y Análisis

2.2.1 Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

Esta espectroscopía es una técnica analítica que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de los elementos constituyentes de una muestra. El fundamento de esta técnica se basa en el análisis de la radiación ultravioleta / visible que emiten átomos o iones libres en estado excitado. Para ello es necesario que tengan lugar de forma consecutiva una serie de procesos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces para obtener átomos libres, que posteriormente sufren un proceso de excitación. Cuando un átomo excitado vuelve de forma espontánea a su estado fundamental, emite una radiación cuya longitud de onda es característica para cada elemento, lo que permite su identificación. Además, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda es proporcional a la cantidad de elemento presente en la muestra⁽³⁰⁾.

El análisis químico de todos los catalizadores se realizó en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo Optima 3300DV. Para el análisis del cobre, la digestión de estos materiales en polvo se llevó a cabo en un horno microondas, empleando para la disolución una mezcla $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ (3:2:3) y fueron medidas a $\lambda=324,752$ nm característica del cobre. Para el caso del Ce, Gd o Tb la digestión se realizó fundiendo las muestras con Meta-Tetraborato de litio (50:50) y se midió a $\lambda=413,380$ nm característica del cerio, $\lambda=335,047$ nm para Gd y $\lambda=350,917$ nm característica del Tb.

2.2.2 Isotermas de adsorción de N_2

El análisis de las isotermas de adsorción de N_2 permite obtener buenas estimaciones del área superficial y de la distribución del tamaño de poro en sólidos porosos⁽³⁰⁾.

Se pueden encontrar en la literatura, seis tipos distintos de isotermas, denominadas del I al VI según la clasificación de la IUPAC, cuya forma depende de la naturaleza del material y refleja las diferencias existentes en las energías de interacción entre sólido y gas.

Para el cálculo del área superficial (S_{BET}) de un sólido a partir de la isoterma de adsorción de gases se utiliza comúnmente el método BET, propuesto por Brunauer, Emmett y Teller ⁽³¹⁾, que relaciona el volumen de gas adsorbido a una determinada presión parcial con el volumen adsorbido en una monocapa según la ecuación 2.1:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(c-1)}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde P es la presión de equilibrio, P_0 la presión de saturación de vapor, V el volumen de gas adsorbido a una presión relativa P/P_0 , V_m el volumen adsorbido por la monocapa y c una constante relacionada con el calor de adsorción. El método BET sólo puede ser aplicado en una región concreta de las isothermas dentro de un intervalo limitado de presiones relativas, en el que la representación de $P/V(P_0 - P)$ frente a P/P_0 se ajuste a una línea recta.

Las isothermas de N_2 fueron realizadas con un equipo Micromeritics ASAP 2010 por adsorción de N_2 a 77 K tras desgasificación de las muestras a 140°C.

2.2.3 Difracción de rayos X (XRD)

El fenómeno de difracción de rayos X fue descubierto por Max Von Laue en 1912, año en el que William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg observaron el mismo efecto ⁽³²⁾. La radiación electromagnética de una determinada longitud de onda (rayos X) interacciona con los átomos de un cristal, los cuales se encuentran ordenados en una red tridimensional y cuyo espaciado se encuentra dentro de las longitudes de onda propias de los rayos X, generando un patrón de interferencias (difracción) que contiene información estructural del sólido ⁽³⁰⁾.

En el caso de estructuras sólidas cristalinas, la difracción de rayos X sobre capas sucesivas de átomos puede dar lugar a interacciones constructivas y destructivas, en función de las distancias interplanares de la red (d), de la longitud de onda de la radiación empleada (λ) y del ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido (θ). De este modo, los Bragg demostraron que para que una interacción sea constructiva se ha de satisfacer la condición dada por la ecuación 2.2:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Donde n es un número entero que representa el orden de difracción^(30,33).

La difracción de rayos X permite calcular los parámetros de la celda unidad de un sólido cristalino. Para ello, es necesario localizar la posición exacta de los picos del difractograma. En los sistemas estudiados se utilizaron las cinco reflexiones más intensas de la estructura fluorita del óxido de cerio (IV), fase mayoritaria, correspondientes a los planos [(111), (200), (220), (311) y (400)] usando el programa PyLVy (PLV) para la obtención e interpretación de diagramas de difracción de R-X por el método de polvo; J. D. Martín-Ramos, nº Ref 08605 © 1990. Dep. L M-11719. Versión 1.00.

Para la determinación de otros parámetros debe tenerse en cuenta que la ley de Bragg asume que el cristal es perfecto e infinito. El tamaño de cristal “ideal” para la difracción de rayos X estaría comprendido entre 0.5 y 10 μm . Si los cristales son más pequeños, como es el caso de los sistemas nanoestructurados, no se genera un máximo de difracción estrecho y los picos del difractograma se ensanchan⁽³⁴⁾. A partir de este ensanchamiento se puede obtener información del tamaño de cristal (t) según la ecuación de Scherrer (ecuación 2.3):

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Donde β es la anchura a media altura del pico seleccionado, λ la longitud de onda de la radiación empleada, θ el ángulo de incidencia de dicha radiación sobre la superficie del sólido y k un factor que depende de la morfología de la partícula y que generalmente toma el valor de 0,9 suponiendo la forma esférica de los cristales.

Aunque este método es ampliamente utilizado para la determinación del tamaño de cristal, hay que tener en cuenta que la fórmula de Scherrer presenta inconvenientes que pueden derivar en resultados poco fiables. Por un lado, el tamaño determinado por este método es un valor promedio ponderado en volumen, de manera que si existe un número relativamente pequeño de cristales grandes la fórmula será muy sensible a ellos y como consecuencia, si el sólido presenta una distribución ancha de tamaños de cristal, se obtendrá un valor alejado del real. Por otro lado, esta ecuación supone que el ensanchamiento de las líneas de difracción se debe exclusivamente al factor del tamaño de cristal⁽³⁴⁾.

Sin embargo, pueden existir contribuciones adicionales a la anchura de pico debidas a factores instrumentales (suele ser una contribución pequeña y, por tanto, más relevante para tamaños de cristal grandes) y a la existencia de tensiones no homogéneas o microtensiones en la red. Éstas son generadas por una distribución de las fuerzas de tensión y compresión que da lugar a un ensanchamiento de los picos en el difractograma en torno a la posición original^(35,36). Por el contrario, si las tensiones de red son uniformes, el fenómeno se denomina macro tensión y produce cambios en los parámetros de red que se traducen en un desplazamiento de los picos de difracción.

Con objeto de separar los efectos que generan el ensanchamiento de los picos (β_{total}), debidos al tamaño de cristal ($\beta_{tamaño}$) y de las microtensiones ($\beta_{microtensiones}$) que se presentan en los difractogramas, se pueden usar las representaciones gráficas basadas en la ecuación de Williamson-Hall (ecuación. 2.4):

$$\beta_{total} = \beta_{tamaño} + \beta_{microtensiones} = \frac{0.9\lambda}{t \cos \theta} + \frac{4(\Delta d) \sin \theta}{d \cos \theta} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

A partir de esta ecuación, se puede obtener la relación lineal:

$$\beta_{total} \cdot \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{t} + 4 \sin \theta \left(\frac{\Delta d}{d} \right) \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Siendo $(\Delta d)/d$ la dispersión relativa del espaciado d . La representación de $\beta_{total} \cos \theta$ frente a $4 \sin \theta$, permite obtener el tamaño de cristal (t) a partir de la ordenada en el origen y el valor de las microtensiones $(\Delta d)/d$, a partir de la pendiente⁽³⁵⁾. Para estos cálculos, fueron empleadas las reflexiones más intensas del CeO_2 .

Las medidas de difracción de rayos X de polvo se realizaron mediante un difractómetro Seifert XRD 3000P utilizando la radiación K_α del cobre (1.5406 Å), con filtro de níquel. Los difractogramas fueron realizados entre 20-80° (2θ), con un paso de barrido de 0.02° y un tiempo de acumulación de 2 segundos por paso. El análisis de los difractogramas se realizó por el ajuste a líneas tipo pseudo-voigt de los picos de difracción correspondientes mediante el programa Analyze (RayfleX Versión 2.293, Copyright©1993-2002)^(8e). Para la asignación de las fases cristalinas detectadas, fueron usados los subficheros de archivos de difracción de polvos

(PDF-Powder Diffraction File) del centro internacional para datos de difracción (ICDD, International Center for Diffraction Data)⁽³⁰⁾

2.2.4 Microscopía electrónica

Los microscopios ópticos tienen un limitado poder de resolución, hecho que potenció la búsqueda de un nuevo tipo de radiación que permitiera obtener información de la materia a nivel nanométrico.

Los electrones, gracias a su naturaleza dual como onda y como partícula, poseen una serie de características que les convierten en un tipo de radiación muy apropiada: pueden poseer una pequeña longitud de onda que les permite ser difractados por las redes cristalinas proporcionando información sobre la estructura del material. Por otro lado, al ser partículas cargadas y con masa, pueden ser recombinados por lentes electromagnéticas tras interactuar con la muestra, siendo así posible la formación de imágenes. Además, los fenómenos de ionización producidos como consecuencia de la interacción inelástica con la materia proporcionan información sobre la composición química y la estructura electrónica del material analizado.

La longitud de onda de los electrones acelerados con un voltaje U , teniendo en cuenta la corrección relativista, viene dada por la ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0 e U \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2} \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde h es la constante de Planck, m_0 y e son la masa en reposo y la carga del electrón respectivamente y c la velocidad de la luz en el vacío. Así según el voltaje al que trabaja cada microscopio da lugar a distintas λ para los electrones.

En un microscopio electrónico, la resolución no viene determinada por la longitud de onda de la sonda electrónica, sino por limitaciones tecnológicas en el diseño de las lentes de dicho microscopio. A pesar de ello se alcanzan, en muchos equipos, resoluciones próximas al ángstrom (Å), lo que permite abordar un estudio de los materiales a escala atómica.

Así pues, la microscopía electrónica de transmisión y todas las técnicas asociadas (HREM, XEDS, HAADF, EELS) constituyen una herramienta muy útil para el estudio de los catalizadores heterogéneos.

Las imágenes HREM, HAADF y los espectros obtenidos mediante XEDS fueron tomados con un microscopio electrónico FEI Tecnai F20-G2 que trabaja con un voltaje de aceleración de 200 kV. Este microscopio permite trabajar en modo STEM, mediante el cual fueron tomados los espectros XEDS, trabajando con un tamaño de haz de 1nm.

2.2.5 Espectroscopía infrarroja

La radiación infrarroja fue descubierta en 1800 por William Herschel, astrónomo del rey de Inglaterra, quien mostró la existencia de una radiación invisible más allá del extremo rojo del espectro solar, que transportaba calor, por lo que inicialmente fue denominada radiación térmica, que posteriormente se llamó radiación infrarroja⁽³⁰⁾.

La espectroscopia infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, y actualmente está muy extendida en el ámbito científico debido a sus amplios campos de aplicación. Su fundamento se basa en la excitación de los modos de vibración de los enlaces entre átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada especie, según las características de sus enlaces, absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas, por lo que podrá ser identificada mediante el análisis del correspondiente espectro⁽³⁷⁾. Una vibración sólo es activa en el infrarrojo si se produce una modificación en el momento dipolar del enlace; así, moléculas inactivas en infrarrojo son aquellas que presentan momento dipolar igual a cero como O₂, N₂, Cl₂, etc.⁽³⁸⁾. Un espectro de infrarrojo consiste en la representación de la intensidad de la radiación infrarroja absorbida por la muestra en función del número de onda. De este modo, la determinación de la frecuencia a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el infrarrojo permite la identificación de especies químicas⁽³⁹⁾.

Dentro de las posibilidades que presenta esta técnica, en este trabajo se ha utilizado la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIRS: = Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en transmisión, y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS: = Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy).

La espectroscopía FTIR se basa en la idea de generar una interferencia de radiación entre dos rayos para producir un interferograma, dando lugar a una señal en función del cambio de la longitud de la trayectoria entre los dos rayos. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles por el método matemático de la transformada de Fourier. Para producir la interferencia entre rayos se usa un interferómetro, comúnmente el interferómetro de Michelson esquematizado en la Figura 2.1. Éste, consiste en dos espejos planos y perpendiculares, uno de los cuales tiene la posibilidad de moverse perpendicularmente a su plano, además de una película semi reflectante, llamada divisor de rayo (beamsplitter), la cual divide en dos partes iguales los planos de los dos espejos; de este modo, el interferómetro divide la radiación en dos haces que son recombinados de nuevo tras recorrer trayectorias de diferente longitud. La interferencia entre estos dos haces genera oscilaciones en la intensidad del haz emergente que llega al detector, generándose el espectro tras la aplicación de una transformada de Fourier. La principal ventaja de la espectroscopía FTIR con respecto a los métodos dispersivos, para un mismo tiempo de adquisición, es la obtención de espectros con una relación señal/ruido muy superior^(30,39).

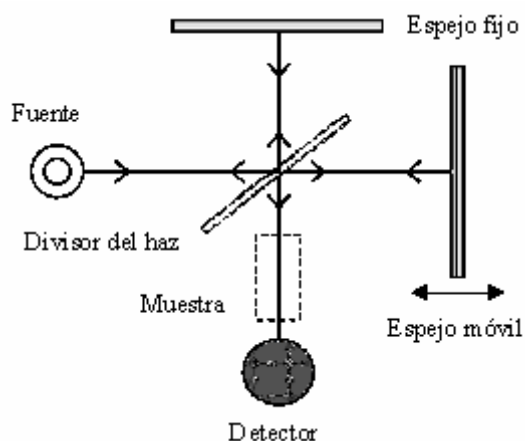


Figura 2.1. Interferómetro de Michelson

Esta técnica fue empleada para la detección y cuantificación de los gases CO y CO₂ en el transcurso de los ensayos de actividad catalítica en condiciones de CO-PROX. Para ello, se realizó el análisis de la corriente de entrada y salida mediante un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, Perkin-Elmer, FTIR modelo 1725x, alineado con un láser He-Ne de 5

mV de potencia. Los gases se hacen pasar a presión atmosférica por una celda para gases de análisis infrarrojo (infrared Analysis Inc.) con una trayectoria óptica total de 2,4 m. y una capacidad de 130 cm³ de volumen interno.

Por otro lado, fue empleada la espectroscopía DRIFT, con objeto de analizar las especies adsorbidas presentes en la superficie del catalizador en condiciones del proceso CO-PROX. Ésta es la herramienta más adecuada para el análisis espectral en el intervalo del infrarrojo de muestras en polvo que presentan absorción elevada. Se basa en los fenómenos que tienen lugar al irradiar un material donde parte de la radiación incidente penetra en la muestra y parte es reflejada en todas direcciones, esta última componente es denominada reflectancia difusa⁽³³⁾. Éste fenómeno puede ocurrir numerosas veces en la muestra, por lo que, para reunir esta dispersión de la energía infrarroja, se usa un espejo elipsoidal que focaliza dicha energía para posteriormente ser enviada al detector, tal y como se muestra en la Figura 2.2. La luz infrarroja es parcialmente absorbida por las partículas de la muestra, dando lugar al correspondiente espectro.

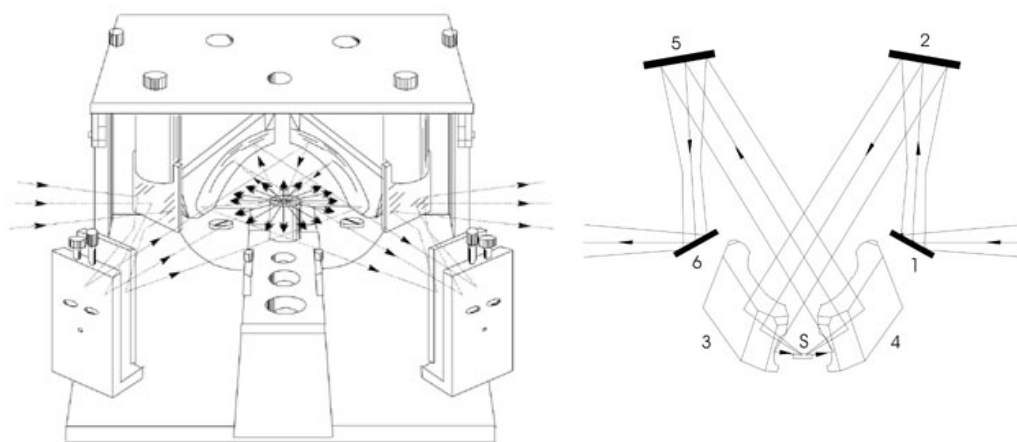


Figura 2.2 Diagrama de rayos dentro del sistema de espejos tipo Mantis Religiosa (Praying Mantis) empleada para el registro en modo DRIFTS. Muestra situada en la posición S.

Hay que tener en cuenta, a efectos de cuantificación, que los espectros así obtenidos no son comparables con los equivalentes obtenidos por transmisión, ya que no existe una relación numérica directa entre la intensidad de las bandas y la concentración. Esto se debe a que la intensidad depende del camino óptico recorrido por la radiación y, en este caso, la longitud

efectiva de paso varía constantemente. Para corregir estas diferencias se emplea la función de Kubelka-Munk (K-M), incluida en el programa informático del espectrómetro, que transforma el espectro medido en un espectro comparable a otro en absorbancia obtenido por espectroscopía de transmisión^(40,41). La conversión K-M viene descrita por la ecuación 2.7:

$$f(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1 - R_{\infty}^2)}{2R_{\infty}} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Donde R_{∞} es la reflectancia de la muestra medida a una distancia de penetración infinita, k el coeficiente de absorción y s el coeficiente de dispersión.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron por acumulación de 25 barridos con una resolución de 4 cm^{-1} y fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55-FT-IR equipado con un detector de telurio de mercurio y cadmio (MCT= Mercury Cadmium Telluride) refrigerado con N_2 líquido, al objeto de obtener espectros a mayor velocidad y con mejor relación señal/ruido⁽³⁹⁾. Los accesorios usados para el análisis en reflectancia difusa fueron un sistema de espejos tipo mantis religiosa (Praying Mantis_{TM}, DRP = Diffuse Reflectance Praying) acoplado con una celda de reacción en flujo de alta temperatura (Harrick).

2.2.6 Espectroscopía Raman

A principios del siglo XX se postulaba la posibilidad de una dispersión no elástica de la luz en la interacción entre los fotones y las moléculas; sin embargo, no fue hasta el año 1923 cuando Chandrasehra Venkata Raman y su colaborador, K. S. Krishnan, describieron el fenómeno de dispersión inelástica de la luz, que publicaron en la revista Nature en 1928⁽⁴²⁾ y que supuso para C. V. Raman la obtención del premio Nobel de física en 1930.

La espectroscopía Raman se basa, por tanto, en el análisis de la dispersión inelástica al interaccionar la radiación con la materia, lo que da lugar a una excitación vibracional en la molécula bajo estudio. Cuando la molécula se relaja, puede hacerlo de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba inicialmente o acabando en un estado energético diferente. Este segundo efecto es de un millón a diez millones de veces menos probable que el primero, y libera una energía diferente a la absorbida, por lo que se produce una dispersión

inelástica que caracteriza al fenómeno Raman. De este modo, en los espectros Raman se presentan las frecuencias vibracionales como un desplazamiento entre la energía del haz incidente y el dispersado; dicha diferencia es independiente de la longitud de onda de la línea excitante, de modo que el fenómeno Raman produce las mismas bandas cualquiera que sea la línea de excitación empleada. Así, las transiciones vibracionales de las moléculas se pueden observar por espectroscopía IR o Raman, pero dichas transiciones se registran de manera distinta. Para producir el efecto Raman, sólo son activas las vibraciones que suponen una modificación de la polarizabilidad de los enlaces y no las vibraciones que suponen una modificación del momento dipolar del enlace, como es el caso de la espectroscopía IR⁽³⁰⁾.

Respecto a la química estructural, la simetría de las moléculas determina las bandas Raman posibles y las frecuencias de las vibraciones de los enlaces se ven afectadas por cambios en la distancia de los enlaces. De este modo, la incorporación de dopantes, cambios de presión, temperatura u otros parámetros, darán lugar a modificaciones en las distancias de enlace que se verán reflejados en los espectros Raman. Por tanto, dentro del estudio de óxidos mixtos u óxidos impregnados empleados en este trabajo, la espectroscopía Raman juega un importante papel por su sensibilidad al cambio en las fases cristalinas y posible información sobre vacantes de oxígeno u otros defectos en la red del óxido.

Para este trabajo, los espectros Raman fueron obtenidos usando un equipo Renishaw Dispersive System 1000, con un detector refrigerado de detección de acoplamiento de carga (CCD: = Charge-coupled detection) y un filtro holográfico Notch. Las muestras fueron excitadas con un rayo láser rojo (632,8 nm), la resolución espectral fue de $\approx 3\text{ cm}^{-1}$ y la adquisición de espectros se realizó mediante 2 acumulaciones con un tiempo total de adquisición entre 10-15 min.

2.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se basa en el descubrimiento experimental del efecto fotoeléctrico (Hertz, 1887). Posteriormente, Einstein, en 1905, propuso los principios teóricos al formular la ley de conservación de la energía del efecto fotoeléctrico. Como todas las espectroscopías, tiene su fundamento en la interacción entre la materia y los fotones, de modo que al irradiar una muestra con fotones de energía superior a la energía de ligadura de los electrones de sus átomos, dichos electrones salen de la muestra con una energía cinética

igual a la diferencia de energía entre el fotón y la energía de enlace del electrón. Hecho que se rige por la ecuación 2.8:

$$h\nu = E_L + E_c + \Phi \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_L es la energía de ligadura definida como la energía necesaria para arrancar un electrón de un determinado átomo desde su estado fundamental, E_c es la energía cinética del electrón y Φ es la función de trabajo necesaria para arrancar el electrón del material. Cabe destacar en esta técnica que, aunque los rayos X pueden penetrar unos pocos micrómetros en una muestra sólida, sólo los electrones localizados a varios nanómetros de la superficie pueden salir del sólido, de modo que los fotoelectrones que se emiten provienen solamente de las capas más externas. Este hecho se debe a que los fotoelectrones producidos de las capas más internas sufren colisiones inelásticas, que provocan una pérdida de energía suficiente para que no puedan abandonar la superficie de la muestra, por lo que esta técnica es especialmente sensible para análisis superficiales.

Sin embargo, experimentalmente se produce una variación en la distribución de los valores de energía y el balance energético quedaría como presenta la ecuación 2.9:

$$h\nu = E_L + E_{c,med} + \Phi_{espect.} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

Donde $E_{c,med}$ es la energía cinética medida por el analizador, y $\Phi_{espect.}$ es la función de trabajo del espectrómetro que se puede aproximar a una constante en cada equipo.

El espectro de XPS es la representación del número de electrones detectados en un intervalo de energías frente a su energía cinética o, más comúnmente, frente a su energía de enlace. Para la adquisición de espectros, en primer lugar se realiza un espectro amplio de baja resolución, con objeto de identificar los elementos presentes en la superficie del material objeto de estudio. Una vez identificados, se procede a realizar y analizar espectros en intervalos de energía más estrechos, donde aparecen los picos de los elementos detectados. Estos espectros son obtenidos con mayor resolución, permitiendo un conocimiento más exacto de las características químicas y su posible cuantificación a nivel superficial⁽³⁰⁾. Para la corrección del

efecto de carga, producido por el balance entre los electrones perdidos desde la superficie del sólido y la ganancia de electrones lentos o térmicos debida al vacío que rodea a la muestra, se utilizó la posición del pico correspondiente al C 1s (debido a la presencia de impurezas carbonosas en el ambiente), cuya posición se fija a 284,6 eV de energía de ligadura. Para el tratamiento de los espectros se utilizó una línea base de tipo Shirley y se realizó la deconvolución mediante la combinación de las funciones Gaussiana-Lorentziana, con el fin de identificar las diferentes contribuciones al pico de un mismo elemento.

Dentro de este trabajo, la identificación de estados de oxidación presenta una importancia relevante. En este sentido, para muchos elementos existe un desplazamiento químico detectable en sus estados de oxidación, aunque en otros no es fácil apreciarlo. Además, una herramienta útil es comprobar la aparición de picos satélite que son característicos de estados de oxidación paramagnéticos, como es el caso de la especie Cu^{2+} frente a estados de oxidación no paramagnéticos como son Cu^+ y Cu^0 , que no generan picos satélite⁽³⁰⁾.

Otra posibilidad para la detección del estado de oxidación es la utilización de los picos Auger (relativos a los correspondientes electrones emitidos), los cuales sufren un desplazamiento químico mayor al de los picos fotoelectrónicos al cambiar el estado de oxidación y además también son sensibles al entorno químico en que se encuentra el átomo⁽⁴³⁾. Los datos para dichos picos vienen dados en la bibliografía en forma del llamado parámetro de Auger modificado (α'), el cual está relacionado con la energía cinética del electrón Auger ($E_{c,Auger}$) y la energía de ligadura del pico fotoelectrónico ($E_{L,fot.}$) según la ecuación 12⁽⁴⁴⁾.

$$\alpha' = E_{c,Auger} + E_{L,fot.} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

En este sentido, la representación bidimensional de la energía de ligadura y el parámetro de Auger modificado, en el que se indican las zonas que corresponden a cada estado de oxidación, se denomina gráfico de Wagner^(30,44) y resulta muy útil en el análisis del estado de oxidación del Cu en los catalizadores sintetizados.

El registro de espectros fue llevado a cabo con un espectrómetro Leybold-Heraeus equipado con un analizador hemisférico multicanal EA-200 (de Specs), a 120W, 30mA y con una fuente de rayos X MgK α . Las muestras se compactan en pequeñas pastillas (4x4 mm²) y se introducen en la cámara de prevacío donde son evacuadas a 200°C durante 2-3 horas hasta

que se alcanza una presión menor a 2×10^{-8} torr. Después de ser sometidas a diferentes tratamientos, se introducen en la cámara de análisis donde una bomba iónica mantiene una presión de 2×10^{-9} torr para la adquisición de los espectros. En este estudio, Las muestras también han sido sometidas a un proceso de decapado, consistente en bombardear las muestras con un haz de iones de Ar^+ de gran energía, capaces de arrancar los átomos de la superficie del material, sometiéndolo así a un proceso de desbastado superficial en condiciones muy controladas. Experimentos que permiten obtener información sobre la homogeneidad en la composición superficial e información respecto a la dispersión de metales u óxidos metálicos soportados en catalizadores en forma de polvo ⁽⁴⁵⁾.

2.2.8 Espectroscopía de estructura fina de absorción de R-X (XAFS)

El fenómeno XAFS se basa en la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el intervalo de energía de los KeV (rayos X), que produce la excitación o ionización de los átomos o iones del material, debido a la excitación de los electrones internos a estados por encima del nivel de Fermi. Específicamente, se basa en la modulación de la probabilidad de absorción de rayos X por parte del átomo, debido a su estado físico y químico. De este modo, los espectros que se obtienen son especialmente sensibles al estado de oxidación, coordinación química, distancias de enlace, números de coordinación y especies de átomos próximos al elemento seleccionado. Por tanto, proporciona un método práctico para la determinación de estados químicos y estructura atómica local para las especies seleccionadas. Sus aplicaciones abarcan muy diversos campos científicos, como pueden ser la biología, ciencias del medioambiente, investigaciones en catálisis, ciencia de los materiales, etc. Además, es susceptible de ser aplicada junto con otras técnicas experimentales, así como ser usada para la obtención de medidas rápidas durante procesos químicos in situ, en condiciones extremas de presión y temperatura.

Cabe destacar que, aunque los fenómenos básicos son bien conocidos, es necesario un preciso tratamiento teórico, dentro del cual todavía existen áreas de investigación activas. Además, aunque se han realizado significativos progresos en las herramientas teóricas, la interpretación y análisis de los espectros no es siempre sencilla ⁽⁴⁶⁾.

El fenómeno que se produce, implica que los rayos X son absorbidos por la materia a través del efecto fotoeléctrico. En este proceso, un fotón de rayos X es absorbido por un electrón que

al excitarse salta a estados por encima del nivel de Fermi. Por tanto, para que este proceso tenga lugar la energía del nivel de Fermi debe ser menor a la energía del rayo X incidente tal como se muestra en la Figura 2.3.

De este modo, al hablar de absorción de rayos X, inicialmente se comprueban los parámetros relativos al coeficiente de absorción, μ , el cual da la probabilidad de que los rayos X sean absorbidos acorde con la ley de Beer, dada por la ecuación 2.11:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot t} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

Donde I_0 es Intensidad incidente del rayo X, t es el grosor de la muestra e I es la Intensidad transmitida a través de la muestra.

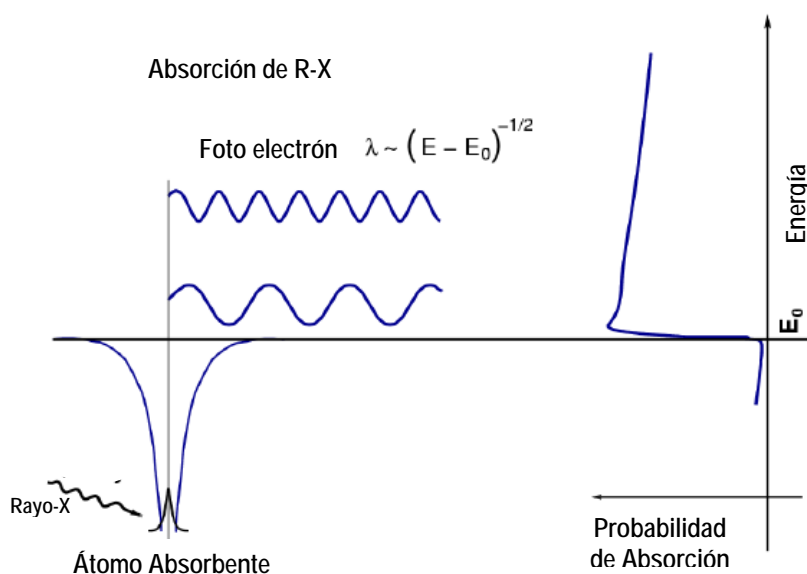


Figura 2.3 Proceso de absorción de rayos X a través del efecto fotoeléctrico, donde tras la absorción de un R-X de energía E , se genera un fotoelectrón de

$$\lambda \approx \sqrt{E - E_0} \quad (46).$$

Por otro lado el coeficiente de absorción μ se rige por la ecuación 2.12:

$$\mu = \frac{\rho \cdot Z^4}{A \cdot E^3} \quad (\text{Ec. 2.12})$$

Donde ρ es la densidad de la muestra, Z el número atómico, A la masa atómica y E es la energía del rayo X.

Esta fuerte dependencia con Z y E por parte de μ es la causa de que la absorción de rayos X posea tantas aplicaciones. En concreto, la dependencia con Z produce en definitiva cambios espectrales según el elemento objeto de estudio⁽⁴⁶⁾.

Dentro de los espectros de absorción de rayos X se distinguen varias zonas espectrales, Figura 2.5.a. La zona anterior al borde de absorción está dominada por una función decreciente correspondiente a las pérdidas inelásticas provenientes de ionizaciones de menor energía, la cual puede presentar ocasionalmente picos correspondientes a transiciones electrónicas entre niveles discretos, por debajo del continuo; por otro lado, la zona posterior al borde de absorción se divide en dos regiones:

- Región de estructura próxima al borde de absorción de rayos X o **XANES**, que se extiende desde el borde de absorción hasta 30-50 eV después de él. Esta región está dominada por procesos de dispersión múltiple^(46,47) (Figura 2.4) y su análisis proporciona información electrónica y estructural del sistema ya que la posición del borde de absorción permite conocer el estado de oxidación promedio de un elemento en una muestra. En un espectro XANES se analiza tanto la posición de las resonancias del continuo respecto al borde de absorción, que depende de factores electrónicos y geométricos, como su intensidad, que representa la densidad electrónica de estados desocupados en el estado final y que son distintas de la del estado inicial por estar modificada por la interacción electrón-hueco.
- Región de estructura fina de absorción de rayos X extendida o **EXAFS**, que abarca desde el límite de la zona XANES hasta el siguiente borde de absorción. Permite la obtención de los números y distancias de coordinación promedio alrededor del átomo absorbente de la radiación. La región EXAFS está dominada por el proceso de dispersión simple ya que, debido a la alta energía cinética del electrón fotogenerado, aumenta el camino libre medio y disminuye la probabilidad de interacción con los átomos vecinos⁽³⁰⁾.

La región XANES es especialmente útil para el estudio que se lleva a cabo en este trabajo, debido a su fuerte sensibilidad ante la presencia de diferentes estados de oxidación y

ante la coordinación química de los átomos absorbentes, así como a la capacidad de poder obtener los espectros en condiciones in situ ⁽⁴⁶⁾.

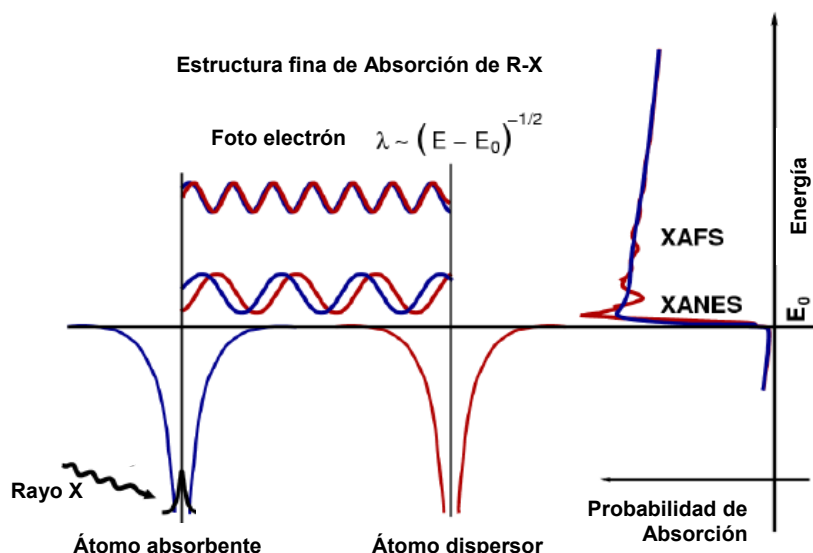


Figura 2.4. Procesos de absorción de R-X, en el que tienen lugar fenómenos de multidispersión, produciéndose modulaciones en $\mu(E)$ generando los espectros de estructura fina de absorción de rayos X ⁽⁴⁶⁾.

Los experimentos para el registro de espectros cerca del borde de absorción de rayos X, se realizaron en la estación 7.1 de la fuente de radiación sincrotrón del Sincrotrón de Daresbury (U.K.). Se llevaron a cabo mediante el seguimiento de los bordes K del Cu y L_{III} del Ce, usando como monocromador un doble cristal de Si (111), junto con un espejo de rechazo para minimizar el contenido armónico del rayo. Los experimentos de transmisión se realizaron usando como detector dos cámaras de ionización con gas noble o N₂/O₂ y la escala de energía fue simultáneamente calibrada midiendo la señal de discos de referencia de Cu o CeO₂ puros, usando para la detección una tercera cámara de ionización. Cuyo esquema se presenta en al Figura 2.5 b).

Para el análisis de los espectros cerca del borde de absorción de rayos X se empleó un programa Fortran utilizando el análisis del factor de componente principal. Inicialmente, los espectros fueron normalizados por ajuste a una unidad de absorbancia de la contribución atómica después del borde de absorción y hasta 30 ó 50 eV para el cobre o el cerio,

respectivamente, desde el primer punto de inflexión de la referencia de Cu o CeO_2 medidos simultáneamente con la muestra ⁽⁴⁸⁾.

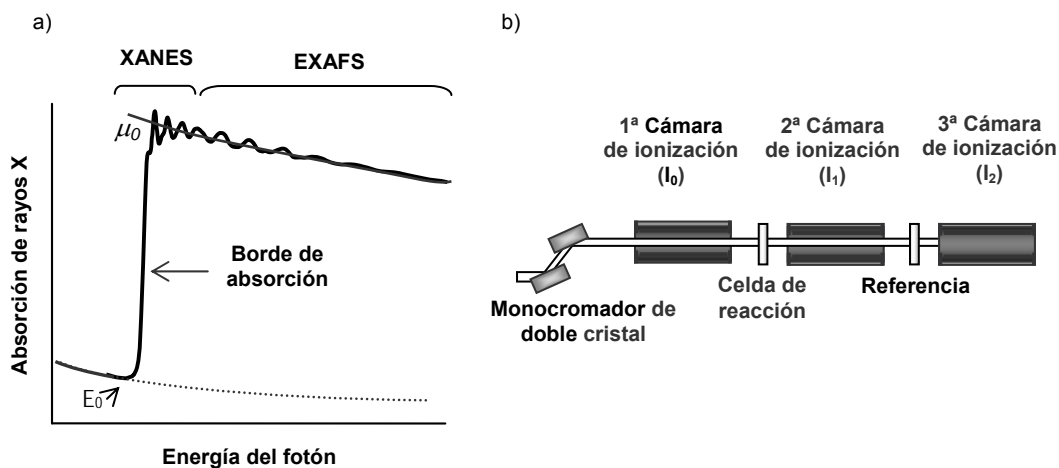


Figura 2.5. a) Diferentes regiones para un espectro de estructura fina de absorción de rayos X. b) Representación esquemática del montaje experimental.

Las muestras autosoportadas se sitúan en una celda con atmósfera y temperatura controlada en la que es posible realizar tratamientos in situ. Los espectros XANES se tomaron cada 10-12°C en mezclas $\text{CO}:\text{O}_2:\text{H}_2$ (o con CO_2 adicional) bajo condiciones del proceso CO-PROX, que se expondrán más adelante. Las series de espectros obtenidas se analizaron utilizando un método estadístico llamado análisis factorial o de factores principales ^(48,49). El análisis asume que la absorbancia de un conjunto de espectros puede ser modelizada matemáticamente como una suma lineal de componentes individuales, llamados factores, que corresponden a cada una de las especies presentes en la muestra más el ruido. Para determinar el número de componentes se realiza un F-test de la varianza asociada al factor k y la varianza suma asociada al conjunto de los factores de ruido. Un factor es aceptado como una especie “real o pura” (es decir, asociado con señal mayoritariamente y no con ruido) cuando el nivel de significación del F-test expresado en tanto por ciento (% SL) es menor que un nivel test de referencia, fijado en estudios previos, de 5%. Una vez que el número de componentes individuales está fijado, los espectros XANES correspondientes a las especies individuales de los metales y sus perfiles de concentración se generan por una rotación ortogonal (rotación

varimax), que aproximaría los factores con los perfiles de concentración desconocidos, seguido de un análisis de transformación factorial iterativo.

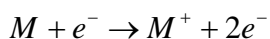
2.2.9 Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas comenzó a ver la luz en el año 1886 cuando Goldstein descubrió los iones positivos, tomó forma con W. Wien que consiguió analizarlos por deflexión magnética en 1898 y dio un paso definitivo cuando W. Kaufmam consiguió analizar los rayos catódicos usando campos eléctricos y magnéticos paralelos en 1901. Todos estos avances permitieron a J. J. Thomson medir los primeros espectros de masas en el año 1912.

La Espectrometría de Masas es una técnica micro-analítica usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar compuestos conocidos, y para elucidar la estructura y propiedades químicas de moléculas. La detección de compuestos puede llevarse a cabo con cantidades realmente pequeñas de muestra, del orden de 10^{-12} moles, y obtener información característica del analito. En todos los casos, alguna forma de energía es transferida a las moléculas a analizar para producir la ionización de las mismas. En la técnica clásica de impacto electrónico (E.I.: electron ionization), algunas de las moléculas ionizadas del analito se rompen en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como “huella química” para caracterizar el analito.

El fundamento de la espectrometría de masas se basa en la acción de campos eléctrico y magnético sobre iones cargados, con objeto de separar estos iones de acuerdo a su relación de masa a carga, $(m/e)^{(50)}$, para su detección. De este modo, el proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas:

Ionización de la muestra, que se consigue por bombardeo mediante electrones (e^-) según el proceso:



Aceleración de los iones por un campo eléctrico, donde una fracción significativa de los iones formados producen, por acción del campo, un flujo de iones generalmente positivos y de carga única. La velocidad que adquieren viene regida por la ecuación 2.13:

$$v = \left(2eV/m\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

Donde V es el potencial aplicado, e la carga del electrón y m la masa del ión. Seguidamente, los iones acelerados se someten a la acción de un campo magnético (H), el cual actúa sobre éstos haciendo que describan una trayectoria circular de radio r alrededor de este campo, desarrollando una fuerza centrífuga mv^2/r , la cual es igual a la fuerza de atracción del campo magnético Hev . Así, se deduce que el radio viene dado por la ecuación 2.14:

$$r = \left(2Vm/H^2e\right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

A partir de la ecuación anterior se puede calcular la dispersión de los iones según su relación masa/carga a través de la ecuación 2.15:

$$m/e = H^2r^2/2V \quad (\text{Ec. 2.15})$$

Dado que la mayoría de los iones formados en la segunda etapa tienen una sola carga y que el resto de parámetros se mantienen constantes, la relación m/e suele ser la masa del ión. La utilidad analítica de un espectrómetro de masas depende de la resolución del instrumento o capacidad del mismo para separar dos partículas de diferente masa.

Por último, la detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica se transmite al ordenador al que está conectado el espectrómetro de masas, recogiendo las distintas señales y dando lugar a los espectrogramas⁽⁵⁰⁾.

Para este trabajo, se empleó un espectrómetro de masas cuadrupolar, que no requiere un campo magnético para la separación de iones. El análisis de las masas se lleva a cabo aplicando un campo eléctrico en el orden de la radio frecuencia, estabilizado entre cuatro electrodos que poseen una sección circular o hiperbólica, y están conectados eléctricamente

de forma opuesta, dos a dos. De este modo, los iones pasan a la formación cuadrupolar a través de una apertura circular, viajando a una velocidad constante en el eje z de dicha formación, y generándose oscilaciones en los iones a una determinada distancia del cuadrupolo que presenta una relación directa con el valor de m/e ^(50,51).

En la Figura 2.6 se representa de forma esquemática el funcionamiento de un cuadrupolo. El equipo empleado fue un espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar™ específico para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa de mezclas gaseosas.

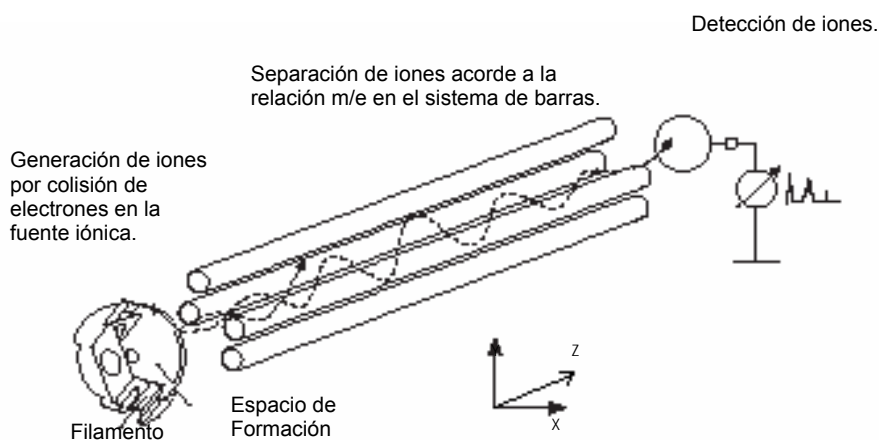


Figura 2.6 Esquema del funcionamiento de un espectrómetro de masas cuadrupolar⁽⁵⁰⁾.

2.3 Ensayos de oxidación y reducción a temperatura programada

2.3.1 Ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) con CO o H₂ para sistemas aplicados en el proceso CO-PROX

El CO y el H₂ son compuestos susceptibles de oxidarse de forma competitiva dentro del proceso CO-PROX⁽⁵²⁾. De este modo, con objeto de comparar las propiedades redox de los catalizadores en presencia de estos gases se realizaron ensayos de RTP bajo mezclas de 1% v/v H₂/Ar o 5% v/v CO/He en una corriente de 30 mLmin⁻¹ o 40 mLmin⁻¹, respectivamente, con 40 mg de catalizador dentro de un reactor de cuarzo en forma de U y empleando una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500°C. La muestra fue previamente sometida a preoxidación bajo una mezcla de 5% v/v O₂/He con un programa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 500°C y manteniendo dicha temperatura durante 1h. Los gases durante el transcurso de los ensayos RTP fueron seguidos mediante un detector de conductividad térmica y un espectrómetro de masas cuadrupolar Balzers PRISMA⁽⁵³⁾.

2.3.2 Ensayos de reducción a temperatura programada con CH₄ (TPR-CH₄) y oxidación a temperatura programada con O₂ (TPO) para sistemas aplicados en ánodos de SOFCs

Debido a la posterior aplicación como ánodos en oxidación directa de hidrocarburos de estos materiales basados en CuO-CeO₂, se proponen ensayos de TPR bajo metano seco diluido de los sistemas tanto oxidados como reducidos. Para ello se usa metano puro diluido en inerte con objeto de comprobar la reactividad de estos materiales frente a dicho hidrocarburo, así como las condiciones más eficaces de operación y las posibles reacciones que tienen lugar durante el proceso. Siguiendo a dicho ensayo hasta 900 °C, se procede a un ensayo de TPO para comprobar e identificar la posible deposición de carbón o materiales carbonosos sobre el catalizador durante el ensayo TPR-CH₄, ya que la formación de éstos supone el principal problema de desactivación (considerando, en particular, las condiciones de oxidación directa y característica de ánodos basados en Ni^(54,55), como ya se mencionó en la Introducción) y podría ser uno de los posibles factores beneficioso en los sistemas basados en cobre⁽⁵⁶⁾.

Para llevar a cabo los ensayos se emplea un reactor cilíndrico de cuarzo de 6 mm de diámetro interno, en el que se introducen 0,5 g de muestra tamizada con tamaños de partícula entre 125-250 μm mezclada con 1 g de CSi, para obtener una relación de altura/diámetro del reactor de aproximadamente 2, favoreciéndose el flujo ideal y evitando gradientes de temperatura dentro del lecho. Se empleó una relación caudal/masa de $300 \text{ mL min}^{-1} \text{ g}^{-1}$. La introducción de gases fue llevada a cabo mediante controladores de flujo y el control de la temperatura del horno tubular, mediante un controlador de temperatura TC-30. En la Figura 2.7 se muestra un esquema del sistema empleado para estos ensayos, los cuales han sido realizados en condiciones similares a las expuestas en la bibliografía científica para experimentos de este tipo ⁽⁵⁷⁾.

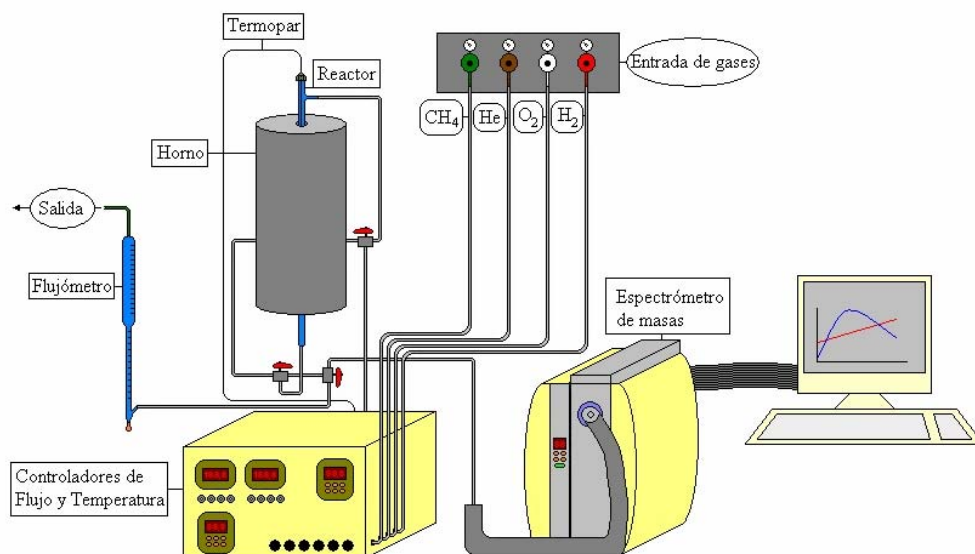


Figura 2.7. Esquema del sistema de reacción empleado para la realización de los ensayos TPR- CH_4 y TPO en muestras aplicables como ánodos de SOFCs.

➤ **Sistemas preoxidados**

Inicialmente se realizó un pretratamiento de calcinación bajo mezcla de 20% v/v O_2/He con una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y manteniendo dicha temperatura

durante 30 min. A continuación, se enfría el sistema bajo la misma mezcla hasta temperatura ambiente para dejar únicamente He durante un tiempo suficiente para el equilibrio del sistema y eliminar de la corriente gaseosa el O₂ residual y posibles gases generados durante la calcinación. Todo el proceso fue seguido mediante espectrometría de masas. Posteriormente, se lleva a cabo un ensayo TPR-CH₄ con mezcla de 5% v/v CH₄/He, calentando hasta 900°C en una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹, y manteniendo a 900°C durante 2 h; seguidamente se baja la temperatura bajo mezcla con CH₄ hasta temperatura ambiente, y se retiran los reactivos y productos residuales que permanezcan en la línea de gases bajo He. Finalmente, se realiza el ensayo de TPO con una mezcla de 5% v/v O₂/He, calentando hasta 900 °C mediante una rampa de 10 °C min⁻¹ y manteniendo 900 °C durante 2 h. La evolución de los gases se siguió durante todo el proceso mediante espectrometría de masas. Las características del espectrómetro de masas empleado han sido detalladas en el apartado 2.2.9.

➤ **Sistemas prerreducidos**

Los Ensayos TPR-CH₄ y TPO llevados a cabo sobre muestras prerreducidas mantienen el mismo protocolo de operación que los realizados sobre las muestras preoxidadas, variando únicamente el pretratamiento. En este caso incluye una reducción bajo 5% v/v H₂/He mediante un calentamiento hasta 500 °C en una rampa de temperatura de 10 °C min⁻¹ y manteniendo dicha temperatura durante 30 min en el mismo sistema mostrado en la Figura 2.7. Con este pretratamiento se pretende reducir el óxido de cobre de forma completa y sólo parcialmente los correspondientes soportes empleados, ya que el óxido de cobre ha mostrado una reducción completa por debajo de los 500°C⁽¹⁷⁾, y los óxidos de cerio (u óxidos mixtos relacionados) una temperatura de comienzo de reducción por encima de 500°C^(15,58), que aunque típicamente disminuye en presencia de metales capaces de activar el hidrógeno, dicha reducción suele afectar sólo a las capas superficiales del óxido a la citada temperatura^(59,60,61).

2.4 Ensayos de actividad catalítica en condiciones CO-PROX

Para evaluar la actividad de los sistemas preparados para el proceso CO-PROX, se llevaron a cabo los correspondientes ensayos en un reactor tubular de vidrio en forma de U. La mezcla reactiva se realizó mediante controladores de flujo y el control de la temperatura del horno mediante un controlador de temperatura TC-30.

Los ensayos fueron realizados con una relación Flujo/Masa (F/M) de $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, escogido como valor intermedio dentro de las velocidades espaciales comúnmente usadas para este tipo de ensayos, que, para la relación F/M, oscilan entre 2000 y $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ^(62,63,64), con un lecho de 0,2 gramos de catalizador situado entre dos porciones de lana de vidrio. Al objeto de minimizar las pérdidas de carga y mantener buenas condiciones de difusión, se emplearon tamaños de partícula del catalizador entre 0,125mm-0,250mm. Además, en los casos en que se introdujo agua en el sistema, se empleó una jeringa perfusora Cole-Parmer 74900-00,-05.

Antes del contacto con la mezcla reactiva los catalizadores se preoxidaron in situ en una mezcla 20 % v/v O_2 -80% v/v Ar a 500°C empleando una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ y manteniendo el sistema a 500°C durante 30min. Tras el pretratamiento se procede a su enfriamiento bajo O_2/Ar y purgado del sistema con Ar de forma extensa antes del ensayo catalítico. Las pruebas de actividad catalítica se realizaron bajo las siguientes mezclas gaseosas: 50% H_2 + 1.25% O_2 + 1% CO y balance con Ar para los ensayos catalíticos, y 50% H_2 + 1.25% O_2 + 1% CO con 15% CO_2 y/o 10% H_2O , y balance con Ar, para las pruebas de estabilidad ante la presencia de CO_2 y/o H_2O en el sistema más activo. Los ensayos catalíticos comenzaron aproximadamente a 30°C y se empleó una rampa de 5°C min^{-1} hasta 250°C , realizando el análisis de los gases cada 10°C .

El análisis de la corriente gaseosa de entrada y salida, en concreto análisis de CO y CO_2 fue realizado mediante un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier, Perkin Elmer, FTIR modelo 1725x, con las características mencionadas en el apartado 2.2.5. El oxígeno fue analizado mediante un analizador paramagnético, modelo SERVOMEX-540 A. Los sistemas de manejo de gases, reacción y detección empleados, se presentan de forma esquematizada en Figura 2.8.

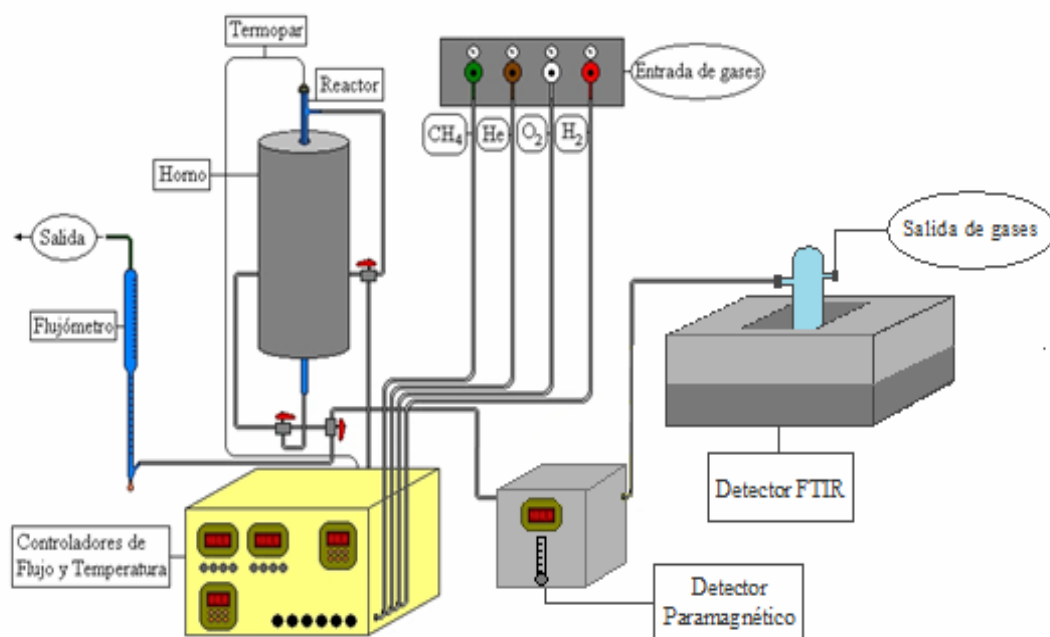


Figura 2.8. Esquema del sistema de reacción empleado para la realización de los ensayos de actividad catalítica con reactor tubular de flujo.

2.5 Ensayos Operando en condiciones CO-PROX

2.5.1 Ensayos Operando-DRIFTS

La identificación y análisis de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador durante los ensayos en condiciones CO-PROX, se realizó mediante DRIFTS. La mezcla reactante (similar a las empleadas en los ensayos con reactor tubular) fue realizada mediante controladores de flujo, siendo introducida en la celda de reacción DRIFTS a presión atmosférica. Los experimentos se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Equinox 55-FT-IR con las características y componentes mencionados en el apartado 2.2.5. Además, para obtener información simultánea de la actividad catalítica del sistema, se acopló en serie el espectrómetro de masas cuadrupolar Pfeiffer Vacuum modelo OmniStar™ que permite el análisis de los gases de entrada y salida de la celda DRIFTS, cuyas características han sido detalladas en el apartado 2.2.9.

Los sistemas de reacción y detección presentan un esquema como el que se muestra en la Figura 2.9. Se emplearon condiciones de operación similares a las empleadas en los ensayos catalíticos con una relación Flujo/Masa de $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$, empleando un lecho de 0,1 g de catalizador dispuesto en la celda de reacción. Asimismo, se realizó un pretratamiento de calcinación en una mezcla 20% O_2 -80% He, y posterior purga del sistema con He antes de introducir la mezcla reactiva. Los ensayos se llevaron a cabo desde 30 °C hasta 250 °C. A diferencia del seguimiento realizado en los ensayos de actividad catalítica, los espectros DRIFTS se recogieron en condiciones estacionarias de reacción, de modo que mediante una rampa de temperatura de 10 °C min^{-1} se procedía a detener el calentamiento cada 10 °C y tomar el espectro en el momento de estabilización de las concentraciones de los gases tras reacción, de acuerdo a las evoluciones observadas en las señales de las relaciones masa/carga (m/e) de interés, seguidas mediante el espectrómetro de masas. Los espectros DRIFTS fueron tomados con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 25 barridos por registro.

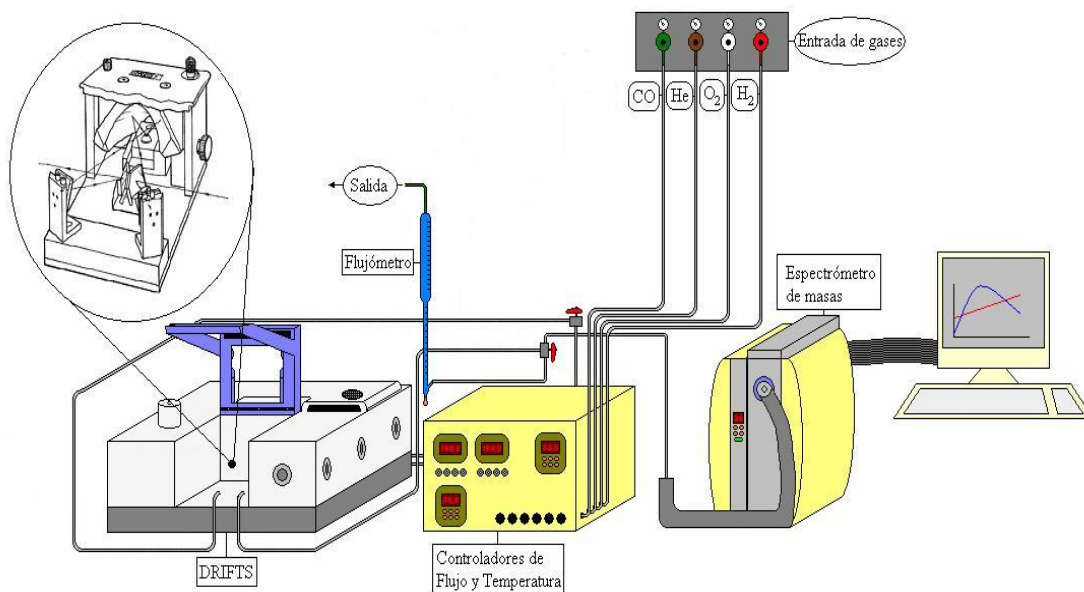


Figura 2.9. Esquema del sistema de reacción y equipos empleados para los ensayos Operando-DRIFTS.

2.5.2 Ensayos Operando-XANES.

Con la finalidad de detectar las especies involucradas en el transcurso de los ensayos en condiciones CO-PROX, fueron realizados ensayos Operando-XANES que permiten observar la evolución de los estados de oxidación a lo largo de dichos ensayos para los elementos elegidos. En este estudio se analizaron el cobre y el cerio (bordes K y L_{III}, respectivamente), empleando, además, un espectrómetro de masas, cuyas características han sido previamente mencionadas en el apartado 2.2.9, que permite el seguimiento de los gases a la entrada y salida de la celda XANES, lo cual podría permitir establecer una relación entre las diferentes especies detectadas y la evolución de los gases a lo largo de las reacciones involucradas en el proceso.

Previamente al experimento, las muestras fueron mezcladas con SiO₂ de elevada área superficial para la obtención de pastillas que permitan el análisis correcto mediante absorción de rayos X de la muestra. La pastilla es autosoportada dentro de la celda de reacción en

posición perpendicular al haz incidente y la introducción de gases fue llevada a cabo mediante rotámetros específicos para cada gas, previamente calibrados. La relación F/M empleada fue de $1000\text{cm}^3\text{min}^{-1}\text{gr}^{-1}$ al igual que en los ensayos de actividad catalítica.

Inicialmente se llevó a cabo un pretratamiento de oxidación de los sistemas mediante una calcinación a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bajo una mezcla de 80%He y 20%O₂, después se realizaron los ensayos bajo mezcla 50% H₂ + 1.25% O₂ + 1% CO en He, y en algunos casos incluyendo 15% CO₂ y/o 10% H₂O, componentes también presentes en una mezcla real tras reformado de hidrocarburos⁽⁶²⁾. El calentamiento se realizó desde temperatura ambiente hasta $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una rampa de $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, y el registro de los espectros se llevó a cabo aproximadamente cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante dicha rampa, tomando el correspondiente dato de temperatura en el momento en el que aparecía el borde de absorción del elemento estudiado.

2.6 Bibliografía

1. J. H. Schulman, W. Stoeckenius, L. M. Prince; *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 1677.
2. M. J. Schwuger, K. Stickdornt, R. Schomäcker; *Chem. Rev.*, 95 (1995) 849.
3. I. Capek; *Ad'. Colloid Interface Sci.*, 80 (1999) 85.
4. E. J. Acosta, M. A. Le, J. H. Harwell, D. A. Sabatini; *Langmuir* 19, (2003), 566.
5. R. Zana; *Ad'. Colloid Interface Sci.*; 57, (1995), 1.
6. J. Klier, C. J. Tucker, T. H. Kalantar, D. P. Green; *Advanced Materials* 12, (2000), 1751.
7. (a) X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, J. A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez Gárcia. *J. Chem. Phys.* 121, (2004), 5434. (b) X. Wang, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez, C. Belver, M. Fernández-García. *J. Chem. Phys.* 122, (2005), 154711.
8. (a) M. Fernández –García, A. Martínez-Arias, A. Guerrero-Ruiz, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Catal.* 211, (2002), 326. (b) A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, O. Gálvez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Stuk. Sruf. Sci. Catal.* 138, (2001), 347. (c) M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, A. Iglesias-Juez, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Phys. Chem. Cem. Phys.* 4, (2002), 2473. (d) A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, J. J. Calvino, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Chem. Mater.* 15 (2003), 4309. (e) A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L. N. Salamanca, J. C. Conesa, C. Otero, J. Soria. *Langmuir.* 15, (1999), 4796
9. M. J. Schwuger, K. Stickdorn, R. Schomacker, *Chem. Rev.* 95, (1995), 849.
10. T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, *Chem. Mater.* 9, (1997), 2197.
11. C. R. Jung, J. Han, S.W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, H. I. Lee. *Catal. today.* 93-95, (2004), 183.
12. X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S. Wu. *Appl. Catal. A.* 295, (2005), 142.
13. X. Zheng, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, S. Wu. *Catal. Commun.* 5, (2004), 729.
14. J. B. Wang, S.-C. Lin, T.-J. Huang. *Appl. Catal. A.* 232, (2002), 107.
15. S.-P. Wang, X.-C. Zheng, X.-Y. Wang, S.-R. Wang, S.-M. Zhang, L.-H. Yu, W.-P. Huang, S.-H. Wu. *Catal. Letters*, 105, (2005), 163.
16. a) V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, G. C. Mather, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques. *Sol. St. Ionics.* 128, (2000), 79. b) V. V. Kharton, A. P. Viskup, A. A. Yaremchenko, R. T. Baker, B. Gharbage, G. C. Mather, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques. *Sol. St. Ionics.* 132, (2000), 119. c) V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A.

-
- P. Viskup, G. C. Mather, E. N. Naumovich, F. M. B. Marques. *J. Electroceramics*. 7, (2001), 57.
17. W. Shan, W. Shen, C. Li. *Chem. Mater.* 15, (2003), 4761.
18. A. Gayen, K. R. Priolkar, A. K. Shukla, N. Ravishankar, M. S. Hegde. *Mater. Res. Bulletin*. 40, (2005), 421.
19. S. Hočevar, U. O. Krašovec, B. Orel, A.S. Arico, H. Kim. *Appl. Catal. B. Env.* 28, (2000), 113.
20. X. Wang; J. A. Rodríguez; J. C. Hanson; D. Gamarra; A. Martínez-Arias; M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B*. 109, (2005), 19595.
21. B. C. H. Steele, A. Heinzl. *Nature*. 414, (2001), 345.
22. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. *Sol. St. Ionics*. 129, (2000), 63.
23. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester. *Catal. Today*. 58, (2000), 1.
24. A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, (1996), 439.
25. C. Perego, P. Villa. *Catal. Today*. 34, (1997), 281.
26. J. T. Richarson. "Principles of catalyst development". Ed. Plenum Press, New York, (1992).
27. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Power Sources*. 151, (2005), 32.
28. C. M. Bae, J. B. Ko, D. H. Kim. *Catal. Commun.* 6, (2005), 507.
29. L. Dong, Y. Hu, M. Shen, T. Jin, J. Wang, W. Ding, Y. Chen. *Chem. Mater.* 13, (2001), 4227.
30. M. Faraldos, C. Goberna. "Técnicas de análisis y caracterización de materiales". Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (2002).
31. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
32. G. H. Stout, L. H. Jensen, "X-Ray Structure determination A Practical Guide". Macmillan (1968).
33. R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer "Analytical Chemistry". WILEY-VCH (1998)
34. J. Matyi, L. H. Schwartz, J. B. Butt, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 29, (1987), 41.
35. X. D. Zhou, W. Huebner, *Appl. Phys. Lett.* 79, (2001), 3512.
36. J. G. M. Van Berkum, R. Delhez, Th. H. De Keliser, E. J. Mittemeijer; *Acta Cryst.* A52 (1996), 730.
37. K. Nakamoto. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds". John Wiley & Sons Inc. (1997).

-
38. **Skoog, West, Holler.** *"Fundamentals of Analytical Chemistry 7th edition"*. Saunders College Publishing. (1996).
39. **B. Stuart.** *"Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications"*. John Wiley & Sons, Ltd. (2004).
40. **R. W. Frei, M. M. Frodyma, G. F. Kirkbright, V. T. Lieu, I. L. Marr, M. Sargent;** *"Comprehensive Analytical Chemistry"* Vol. IV; Ed. G. Svehla, Elsevier Scientific Publishing Company (1975).
41. **N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley.** *"Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy"*. Third Edition, Ed.: Academic Press (1990).
42. **C. V. Raman and K. S. Krishnan;** *Nature* 121 (1928) 501.
43. **C. D. Wagner.** *Faraday Discuss. Chem. Soc.*; 60 (1975) 291.
44. **G. Moretti.** *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*; 95 (1998) 95.
45. **A. R. González-Elipe, J. P. Espinos, A. Fernández, G. Munuera.** *J. Catal.* 130, (1991), 627.
46. **M. Newville.** *"Fundamental of XAFS"*. Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, Chicago, IL. (2004).
47. **B. Ravel;** *Journal of Alloys and Compounds*; 401 (2005) 118.
48. **M. Fernández-García, C. Márquez-Alvarez, G. L. Haller;** *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12565.
49. **C. Márquez-Álvarez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, G. L. Haller, M. Rernández-García.** *J. Am. Chem. Soc.* 119, (1997), 2905.
50. **J. Grimshaw, P. Möriz, W. E. Van der Linden.** *"The Application of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry. Mass Spectrometry. Ion Selective Electrodes"*. Vol. XI; Ed. G. Svehla, Elsevier Scientific Publishing Company (1981).
51. *Catálogo Pfeiffer Vacuum, Vacuum Technology* "Mass Spectrometer" (2005-2007)
52. **G. Sedmak, S. Hočevár y J. Levec;** *J. Catal.* 222, (2004), 87.
53. **D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias;** *J. Power Sources.* 169, (2007), 110.
54. **S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs.** *Appl. Catal. A.* 200, (2000), 55.
55. **A. -L. Sauvet, J. Fouletier.** *J. Power Sources.* 101, (2001), 259.
56. **H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte.** *J. Power Sources.* 144, (2005), 135.
57. **Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos.** *Appl. Catal. A.* 171 (1998) 13.
58. **J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani.** *Catal. Today.* 50, (1999), 285.
59. **F. Giordano, A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Giona.** *J. Catal.* 193, (2000), 273.

-
60. M. Jobbágy, F. Mariño, B. Schönbrod, G. Baronetti, M. Laborde. *Chem. Mater.* 18, (2006), 1945.
61. X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen. *Catal. Today.* 93-95, (2004), 191.
62. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis. *Catal. Today.* 75, (2002), 157.
63. G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Cat. A.* 244, (2003), 155.
64. Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Mol. Catal. Chem.* 255, (2006), 103.

3. SISTEMAS CuO-CeO₂ PARA EL PROCESO CO-PROX

3.1 *Introducción Sistemas Cu-CeO₂ para procesos CO-PROX*

El comienzo del estudio de este tipo de sistemas se basó en las excelentes propiedades catalíticas observadas para aquellos catalizadores que presentaban fuertes interacciones entre partículas de metal y un óxido empleado como soporte^(1,2). Esto ha dado lugar a gran cantidad de catalizadores comerciales consistentes en pequeñas partículas de metal dispersadas sobre superficies de óxidos inorgánicos.

En este sentido, los óxidos de tipo fluorita como son CeO₂, ZrO₂ o ThO₂, ampliamente usados como soportes, poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, en la que cada ión metálico tetravalente está rodeado por ocho iones O²⁻ vecinales, formando los vértices de un cubo. En éstos, se favorece la formación de vacantes de oxígeno al dopar con iones divalentes o trivalentes, por la presencia de impurezas o a causa de defectos estructurales. Además, los óxidos tipo fluorita han sido extensamente estudiados por sus propiedades como conductores iónicos, debido a su alta concentración en vacantes de oxígeno y por sus propiedades de almacenamiento y movilidad de iones O²⁻^(3,4).

Este tipo de óxidos fueron inicialmente estudiados en el ámbito de la catálisis para la oxidación de CO por G. Rienacker y col.^(5,6,7) y posteriormente por B. M. Claudel y G. G. Brau⁽⁸⁾. No obstante, la incorporación de metales de transición, como el cobre, sobre óxidos con estructura fluorita para procesos relacionados con la oxidación de CO (que previamente había mostrado buenos resultados al ser soportado sobre Al₂O₃⁽⁹⁾, reportado por K. I. Choi y M. A. Vannice (1991)), fue inicialmente propuesto por W. Liu, A. F. Sarofim y M. Flytzani-Stephanopoulos (1994), así como por A. Tschöpe, J. Y. Ying (1995). En estos estudios, los catalizadores de Cu y CeO₂, fueron empleados para procesos de desulfuración de efluentes gaseosos contaminados con SO₂, mediante la reducción de éste por la oxidación de CO. Los sistemas catalíticos mostraron alta actividad al proceso y elevada resistencia a la presencia de H₂O y CO₂^(10,11). De este modo, tanto los grupos de W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos (1994-1995), como el de A. Tschöpe y J. Y. Ying (1995) comenzaron a emplear estos sistemas de cobre y CeO₂ para la oxidación de CO y CH₄^(10,12,13,14,15,16,17). A partir de este momento, se amplía el estudio de este tipo catalizadores en la oxidación de CO.

Unos años más tarde, en base a las buenas propiedades que presentaban este tipo de sistemas ante la oxidación de CO, G. Avgouropoulos y col., propusieron su aplicación en

procesos CO-PROX involucrados en la purificación de corrientes de H₂ para su empleo en PEMFCs⁽¹⁸⁾. El elevado interés surgido a partir de este momento dio lugar a un amplio estudio de este tipo de sistemas en la oxidación selectiva de CO en procesos de baja temperatura. En este sentido, el empleo de un metal u óxido metálico barato como es el cobre u óxidos de cobre tomó una importante relevancia en comparación con metales nobles como Pd, Pt y Au empleados hasta el momento para procesos de oxidación de CO^(19,20).

Dentro de los primeros trabajos publicados por W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos y col., se comprobó cómo la unión entre cobre y CeO₂ incrementaba fuertemente la actividad ante la oxidación de diferentes compuestos en comparación con los componentes individuales (CuO y CeO₂)^(10,12). En este sentido, comenzaron a estudiar el efecto que provocaría la modificación de diferentes variables, como el método de síntesis empleado, la carga en cobre introducida, la adición de diferentes dopantes y la temperatura de calcinación de los precursores empleada.

De este modo, la variación de la carga en Cu entre 2-50% at. en sistemas coprecipitados, así como la incorporación de distintos dopantes como Sr, Sc, Gd y La en una cantidad fija de un 1% at., no mostraban modificaciones en la conversión de CO a CO₂. No obstante, la incorporación de mayores cantidades de La (hasta un 4,5% at) sí provocaba una mejora en la actividad. El método de síntesis empleado (impregnación y coprecipitación mediante diferentes agentes coprecipitantes) parecía generar actividades catalíticas ligeramente superiores en aquellos sistemas que presentaban una mayor área superficial (S_{BET}), hecho atribuido a la mayor dispersión del Cu^(10,12,13). Por este motivo estudiaron el efecto que provocaría la dispersión del cobre con independencia del soporte empleado, obteniendo que aún con un mayor grado de dispersión, si el soporte no era CeO₂, la actividad ante la oxidación de CO se veía considerablemente disminuida⁽¹³⁾. Además, el aumento de la temperatura de calcinación de los sistemas parece mejorar la actividad, llegando a temperaturas de 860°C.

Mediante la caracterización de los materiales, comprobaron por XRD una alta dispersión del cobre hasta valores de 15% at. de Cu, a partir del cual aparecen cristales bien formados de CuO en fase tenorita. En este sentido, mediante STEM observaron la presencia de pequeños aglomerados de óxido de cobre (clusters), que no fueron evidenciados para las muestras coprecipitadas con menor carga, sugiriendo la formación de una solución sólida. No obstante, dichos clusters aparecían al calcinar estas muestras a 860°C, denotando la baja solubilidad del

cobre en la red de CeO₂. Por otro lado, mediante XPS comprueban la presencia de una mezcla entre Cu²⁺ y Cu⁺.

Por otro lado, en base a sus resultados y estudios bibliográficos referentes a otro tipo de sistemas con soportes basados en estructuras fluorita, proponen que la oxidación de CO tiene lugar mediante mecanismos tipo Langmuir-Hinshelwood. En este mecanismo, el CO se adsorbe sobre los clusters de Cu⁺, que son estabilizados por la presencia de una interfase, donde iones Cu²⁺, están incorporados en la red de CeO₂, provocando a su vez un transito más factible entre Ce⁴⁺ y Ce³⁺ ^(10,12). Atribuyeron la mejora de la actividad y estabilidad catalítica a la buena dispersión del cobre y, más importante, a las fuertes interacciones entre el metal de transición y el óxido tipo fluorita. Además concluyeron que la formación de partículas de CuO cristalino contribuye muy poco a la actividad catalítica ^(10,12,13,14).

En la misma línea, A. Tschöpe, J. Y. Ying y col. estudian sistemas de cobre y CeO₂ para la oxidación de CO, sintetizando los catalizadores mediante d.c. magnetron sputtering (bombardeo catódico por magnetron en corriente continua). Dicho método les permitía el control de la evolución estructural de los sistemas, obteniendo muestras nanocristalinas no estequiométricas ^(15,16).

Su objetivo principal consistía en comprobar si el empleo de óxido de cerio no estequiométrico (CeO_{2-x}), constituía una mejora en la actividad catalítica de los sistemas, en base a la importancia que podría presentar una mayor concentración de vacantes de oxígeno en la actividad catalítica, observada en otros sistemas nanocristalinos con fuertes interacciones entre metal y soporte. Inicialmente comprobaron cómo tras calcinar los sistemas obtenidos con un 15% at de Cu a temperaturas entre 211-611 °C, la actividad catalítica permanecía prácticamente invariable a partir de calcinación a 411 °C. En este sentido, a partir de resultados obtenidos mediante XRD y STEM, observaron que la formación de aglomerados cristalinos de CuO tiene lugar a partir de 500 °C. No obstante, incluso tras calcinar a 650 °C comprobaron cómo una parte considerable del cobre permanece altamente dispersa y en forma de clusters, conservando además excelente actividad catalítica ante la oxidación de CO ⁽¹⁶⁾.

De este modo, sobre la base de los ensayos y análisis de los catalizadores, proponen que los efectos promotores observados al soportar cobre sobre CeO_{2-x} debían incluir los siguientes:

- Presencia superficial de Cu⁺ como sitio preferente para la adsorción de CO.

- Presencia de Cu⁺ intersticial en el CeO_{2-x} actuando como catión donante de electrones para estabilizar la presencia de Ce³⁺, aumentando así la habilidad del sistema para adsorber especies O₂⁻.
- Presentar una mayor facilidad para la formación de vacantes de oxígeno provocada por la interacción electrónica entre el cobre y el CeO_{2-x}.

Así concluyeron que los efectos sinérgicos, químicos y electrónicos promoverían la actividad catalítica, mediante un mecanismo por el cual tanto O₂ como CO son adsorbidos en la superficie del catalizador a bajas temperaturas^(15,16).

Seguidamente, ambos grupos realizaron un estudio conjunto, con objeto de investigar las propiedades de los sistemas a través del control de la estequiometría. Para ello llevaron a cabo una comparación de los sistemas obtenidos por W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos mediante coprecipitación con los obtenidos por A. Tschöpe y J. Y. Ying mediante d-c magnetron sputtering⁽¹⁷⁾. Comprobaron que no existían diferencias significativas entre sistemas similares en composición y tratados a la misma temperatura de calcinación en la actividad catalítica ante la oxidación de CO.

En base a los estudios que ya habían realizado y a los nuevos datos obtenidos, concluyeron que la oxidación de CO transcurre mediante un mecanismo de adsorción de CO y O₂ a baja temperatura, donde la formación de vacantes de oxígeno por interacción del sistema con CO, no es un paso limitante en la reacción. Además, el CO podría actuar tanto con el oxígeno adsorbido, como con el oxígeno de la red; sin embargo, los oxígenos de la red parecen tener un papel menos importante. Por otra parte, los efectos promotores del cobre ante la mayor facilidad para la generación de vacantes de oxígeno no parece ser significativa en la oxidación de CO, por lo que la formación de éstas, no parece estar involucrada en la reacción.

En este sentido, el aumento en la actividad catalítica debería relacionarse con:

- Presencia de Cu⁺ superficial en el que se adsorbe preferentemente el CO.
- Cu⁺ intersticial que estabiliza los iones Ce³⁺, aumentando la habilidad del sistema para quimisorber especies O₂⁻.

A raíz de aquí, J. Y. Ying y A. Tschöpe (1996), continuaron estos estudios realizando síntesis mediante d-c magnetron sputtering y generando una deposición ultrafina del cobre sobre el soporte CeO_{2-x}, pretendiendo favorecer los efectos sinérgicos entre los componentes

del material. De este modo, mediante el estudio de la dispersión del cobre y la nanoestructura del soporte, en base a diferentes temperaturas de calcinación y compaginado con estudios FTIR y XPS de los sistemas, comprobaron cómo el aumento en los defectos de la estructura se podría relacionar con el aumento en la actividad catalítica. Pusieron nuevamente de manifiesto, por tanto, las conclusiones obtenidas en el trabajo previo realizado con W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos⁽²¹⁾.

En base a estos primeros estudios, otros grupos comenzaron a trabajar con este tipo de sistemas aplicados en la oxidación de CO. En este sentido, M. F. Luo y col. (1997) realizaron ensayos de actividad catalítica ante la oxidación de CO con O₂ para sistemas impregnados y coprecipitados, incorporando diferentes cargas de cobre en CeO₂ (0,25-15% p/p) y empleando distintas temperaturas de calcinación para los precursores (400-950°C), caracterizando los sistemas mediante XRD H₂-TPR y CO-TPD⁽²²⁾.

De este modo, comprueban nuevamente el considerable aumento de la actividad al emplear estos sistemas, en comparación con los ensayos catalíticos para los componentes de manera individual. Encontraron además, diferencias en función del método de síntesis empleado, consiguiendo mejores resultados para los sistemas impregnados.

Mediante los ensayos de TPR y en concordancia con los difractogramas XRD mostraron la existencia de dos especies reducibles de CuO, una especie fácilmente reducible, atribuida a especies finamente dispersas sobre el soporte, y otra más difícil de reducir, asignada a aglomerados de CuO cristalino. Además, en base a los ensayos CO-TPD observaron que es la especie altamente dispersa la que posee gran habilidad para adsorber CO, y a la que se atribuye la actividad catalítica. En este sentido, comprobaron cómo el aumento de la carga en cobre a partir del 3% no mostraba diferencias apreciables en los ensayos de actividad catalítica, acorde con la aparición de aglomerados cristalinos de CuO desde el sistema con carga del 5% p/p de Cu. Además, por debajo del valor (3%) la actividad catalítica disminuye, atribuido a una menor cantidad de fase activa. Por otro lado, en función a la temperatura de calcinación empleada, comprueban que un aumento inicial hasta 650 °C estabiliza la presencia de especies altamente dispersas, que con temperaturas más elevadas disminuye, incrementando la presencia de aglomerados cristalinos CuO. Este hecho está en correlación con una mejor actividad catalítica hasta 650 °C que luego disminuye a medida que se usan temperaturas de calcinación más elevadas.

Por otra parte, observaron que mediante tratamiento con HNO₃ se eliminan los aglomerados cristalinos de CuO, mientras aparentemente no afecta a la fase de óxido de cobre altamente dispersa. En este sentido, comprobaron que la actividad catalítica antes y después del tratamiento ácido era similar, corroborando nuevamente que son estas especies altamente dispersas y en interacción con el soporte, en base a su fácil reducibilidad, las causantes de la actividad catalítica⁽²²⁾.

Entre 1998 y 1999 los estudios de este tipo de sistemas se centran en demostrar el tipo de especies de cobre existentes en estos catalizadores, así como las propiedades redox de dichas especies al interaccionar con CO y cuáles son las que podrían promover la alta actividad catalítica.

En esta línea, A. Martínez Arias y col. (1998) realizaron un estudio sobre sistemas Cu/Al₂O₃ y Cu/CeO₂/Al₂O₃, examinando los procesos redox inducidos por el tratamiento térmico con CO sobre muestras preoxidadas⁽²³⁾. El empleo de ensayos TPR, TPO y TPD, junto con experimentos mediante FTIR y EPR, generaron resultados que demuestran la presencia de diversas especies de cobre, con diferente comportamiento químico en función del grado de dispersión e interacción con los diferentes componentes presentes en el soporte. Algunos de estos resultados muestran para los catalizadores inicialmente calcinados la presencia exclusiva de especies Cu²⁺. Mediante el análisis de los espectros EPR, destacaron la presencia de tres especies:

- Fases agregadas de Cu²⁺ en forma clusters.
- Especies Cu²⁺ aisladas.
- Cristales de CuO, asignados en base a que la cuantificación de las señales de EPR no mostraba el total del cobre incorporado en las muestras y teniendo en cuenta que la fase cristalina de CuO no genera señal en EPR.

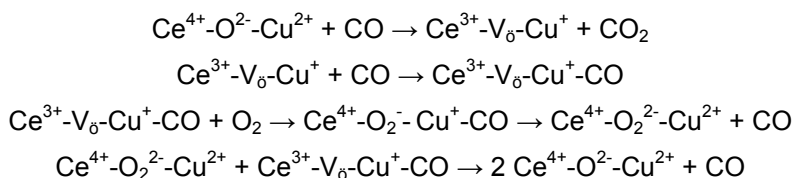
Además, en base a los ensayos realizados y la caracterización tras tratamientos en CO con las técnicas mencionadas, mostraron que las entidades altamente dispersas se reducen con mayor facilidad, incluso a temperatura ambiente en presencia de CO. También observaron cómo la interacción entre cobre y CeO₂ provoca un efecto promotor en la reducibilidad de estas especies, favorecido cuando el contacto se genera entre entidades de cobre y CeO₂ en conformaciones bidimensionales en la superficie del catalizador concluyendo que

presumiblemente la presencia de este tipo de contactos favorece la actividad catalítica ante la oxidación de CO ⁽²³⁾.

Seguidamente (1999) analizaron muestras Cu/CeO₂ ⁽²⁴⁾ en las cuales detectaron que las especies aisladas de Cu²⁺ parecen encontrarse en zonas subsuperficiales del CeO₂, existiendo también la presencia de pares iónicos Cu²⁺-Cu²⁺ localizados en la superficie de CeO₂ o muy próximos a ésta. Destacan nuevamente los efectos promotores entre cobre y CeO₂ en comparación con sistemas Cu/Al₂O₃ y CuO puro mediante ensayos de actividad catalítica. Además, pusieron de manifiesto que las entidades de cobre altamente dispersas y en contacto con CeO₂, se reducen con CO y reoxidan con O₂ con suma facilidad, aunque no se detecta la quimisorción de especies O₂⁻ (que previamente se había detectado en la reoxidación de CeO₂ puro) descartando de este modo la quimisorción de O₂ para producir especies superóxido. No obstante, se destacan las excelentes propiedades redox al generarse este tipo de contactos ⁽²⁴⁾.

Paralelamente, B. Skårman y col. (1999), mediante la deposición de cobre sobre caras específicas del CeO₂, concretamente las caras (111) y (001), comprueban en base a sus resultados que mejora la actividad catalítica en la oxidación de CO cuando el cobre se deposita sobre las caras (001) ⁽²⁵⁾.

A. Martínez Arias y col. (2000) ⁽²⁶⁾, continuaron su trabajo comparando sistemas CuO/CeO₂ y CuO/ZrO₂-CeO₂, donde el cobre fue impregnado sobre los soportes sintetizados mediante el método de coprecipitación basado en las microemulsiones inversas. Mediante ensayos DRIFTS in situ, ensayos CO-TPD y análisis EPR de las muestras sometidas a diferentes tratamientos en CO y O₂ y sobre la base de los resultados obtenidos propusieron que la oxidación de CO en estos sistemas sigue un mecanismo redox, en el cual tanto el soporte como el cobre altamente disperso en forma de clusters, son simultáneamente reducidos u oxidados siguiendo una interacción con CO u O₂ respectivamente, donde el paso limitante en la reacción, parece estar relacionado con los procesos de oxidación. En base a todos sus resultados, propusieron el siguiente mecanismo por pasos ⁽²⁶⁾:



Donde V_o denota las vacantes de oxígeno.

En el mismo año P. G. Harrison y col. realizaron nuevos estudios de este tipo de sistemas, sintetizados por impregnación y coprecipitación, comparando sistemas con distinta carga en cobre y distinta temperatura de calcinación, caracterizando los sistemas mediante XRD, EPR y EXAFS ⁽²⁷⁾. Dentro de su estudio muestran efectos similares a los observados previamente en función a la temperatura y carga en cobre para este tipo de catalizadores. No obstante señalan que la fase altamente dispersa de cobre sobre CeO₂ en forma de clusters es una fase amorfa, cuya facilidad para reducirse es superior a la encontrada para las especies Cu²⁺-Cu²⁺, y más aún que para las especies aisladas Cu²⁺; atribuyendo el significativo aumento de la actividad catalítica, a la gran eficiencia del proceso que involucra el par redox Cu²⁺/Cu⁺.

Además propusieron que la desactivación de sistemas calcinados a baja temperatura (por debajo de 400°C) se debe a una menor cantidad en especies oxígeno más activas, desactivación reversible por tratamiento en aire a temperaturas moderadas (400°C). No obstante, la calcinación a alta temperaturas (1000°C) en los sistemas genera una separación entre las fases de cobre y CeO₂ que provoca una desactivación irreversible ⁽²⁷⁾.

Como ya se ha mencionado, G. Avgouropoulos y col. (2001), basándose en las buenas características presentadas por este tipo de sistemas ante la oxidación de CO y por su inferior coste en relación a sistemas basados en Pt, Rh o Au. Propusieron este tipo de sistemas en su aplicación para procesos CO-PROX en la purificación de H₂ procedente de procesos de reformado, para su uso en la alimentación de PEMFCs ⁽¹⁸⁾. Dentro de su estudio destacan las características básicas que debe cumplir un buen catalizador para ser aplicable en el proceso CO-PROX:

- Alta actividad de oxidación de CO.
- Elevada selectividad respecto a la indeseada oxidación de H₂, con objeto de no generar pérdidas de combustible.
- Operación en una región de temperaturas, definida entre la temperatura del último paso en la obtención del H₂, limitada por los catalizadores comúnmente empleados en las reacciones de WGS (250-300 °C) y la temperatura a la que opera la PEMFC (80-100 °C).
- Resistencia a la desactivación ocasionada por la presencia de CO₂ y H₂O, que también se encuentran presentes en el efluente.

En base a estas características, realizaron un estudio de sistemas basados en cobre y CeO₂ sintetizados mediante coprecipitación y calcinados a 650°C durante 4 horas, con S_{BET} entre 10-15 m² g⁻¹, en función de la carga en cobre incorporada a los sistemas (2,8-8,7% p/p), la composición de la corriente gaseosa, incorporando CO₂ y/o H₂O, a la relación entre la masa de catalizador y caudal de gas (M/F), y la relación entre O₂/CO ($\lambda=2[\text{O}_2]/[\text{CO}]$) correspondiente a la reacción de oxidación de CO, siendo $\lambda=1$ la relación estequiométrica entre ambos gases para producir dicha reacción.

De este modo, comprobaron que la introducción de una mayor cantidad de cobre en el sistema provocaba un aumento en la actividad catalítica, no obstante, este aumento en la actividad se veía acompañado de pérdidas en la selectividad. Por otro lado, el aumento en la relación M/F (entre 0,03-0,36 g s cm⁻³), provocaba un aumento en la actividad, en base a una mayor cantidad de catalizador por unidad de flujo incorporado. Además el aumento de λ no provoca cambios significativos en la conversión a CO₂ a temperaturas inferiores a 100 °C (M/F = 0,36 g s cm⁻³), donde la selectividad es máxima. Sin embargo, un valor mayor de λ permite mantener elevadas conversiones de CO hasta temperaturas superiores a las obtenidas con valores inferiores de λ . De este modo pusieron de manifiesto dos regiones en los ensayos de actividad catalítica, uno situado a baja temperatura donde se produce de manera exclusiva la oxidación de CO y uno situado a mayor temperatura donde comienzan a competir las oxidaciones de CO y H₂.

Por otra parte, la incorporación de CO₂ y H₂O provocaba en ambos casos desplazamientos de los máximos de conversión a temperaturas superiores, no obstante los valores de selectividad se veían mucho menos afectados.

En cualquier caso concluyeron que el sistema con 5,7% p/p en Cu posee el mejor comportamiento, y además exhibió unas buenas características de tolerancia a la presencia de CO₂ y H₂O.

A partir de este momento comienzan a ampliarse el número de estudios realizados para este tipo de sistemas, en su aplicación para procesos CO-PROX.

No obstante, B. Skårman y col. (2002) ampliaron sus estudios en la oxidación de CO sobre compuestos nanocristalinos de CuO_x/CeO₂ sintetizados mediante condensación en gas inerte, utilizando evaporación en resistencias calientes de los metales precursores. A partir del cual, sintetizan catalizadores con carga en Cu entre un 2-98% at. Dichos sistemas fueron caracterizados mediante HREM, EFTEM, XPS y HED, exhaustivos estudios que dieron lugar a la sugerencia de la existencia de una solución sólida substitucional por capas, donde coexisten los pares redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ y Cu²⁺/Cu⁺, que junto a una elevada concentración de defectos y bordes de nanocristales no estequiométricos podría generar excelentes propiedades catalíticas de estos sistemas ante la oxidación de CO ⁽²⁸⁾. Ampliando su estudio mediante caracterización por XANES y EXAFS, y realizando ensayos de actividad catalítica ⁽²⁹⁾, mostraron cómo existen conformaciones óptimas entre 5-25% at de Cu para la oxidación catalítica de CO, que presentan principalmente una fase altamente dispersa de cobre en interacción con CeO₂.

Por otra parte, sugirieron que la presencia de una mayor proporción de superficie de CeO₂ de baja energía (enriquecimiento en la cara (111)), inhibe la estabilización de las especies reducidas de cobre, impidiendo de este modo una mayor dispersión del cobre y provocando la aglomeración de los clusters con Cu²⁺. Este hecho podría explicar por qué los catalizadores con menor cristalinidad exhiben una mayor actividad catalítica inicial ante la oxidación de CO ⁽²⁹⁾.

Por otro lado, G. Avgouropoulos y col., en base a los buenos resultados obtenidos para los sistemas CuO-CeO₂ ante el proceso CO-PROX, realizaron un estudio comparativo entre sistemas comúnmente empleados para este proceso, como son el Pt/γ-Al₂O₃ y Au/α-Fe₂O₃ ⁽³⁰⁾.

Dentro de este trabajo, comprobaron que los catalizadores de Au en ausencia de CO₂ y H₂O son los más activos, seguidos de los catalizadores de CuO-CeO₂, siendo la selectividad a CO₂ superior para estos últimos. No obstante, los catalizadores de Pt son más activos y selectivos a altas temperaturas (por encima de 200 °C).

La incorporación de CO₂ a la mezcla de reacción genera desplazamientos de los máximos de conversión a temperaturas superiores para los sistemas de Au y CuO-CeO₂, siendo estos desplazamientos más acusados para el caso de los catalizadores basados en Au. Sin embargo el Pt, se ve poco afectado por la presencia de CO₂. Por otro lado, la presencia de H₂O también provoca disminución en la actividad y selectividad para los sistemas de Au y CuO-CeO₂,

provocando nuevamente, un efecto más acusado sobre los sistemas basados en Au. Por el contrario, los sistemas de Pt aumentan su actividad ante la presencia de H₂O, evidenciando que este aumento no está relacionado con procesos de WGS, aunque sin llegar a las actividades alcanzadas por los otros sistemas.

Además ensayos de estabilidad respecto al tiempo (170 h.), muestran cómo los catalizadores basados en Pt y CuO-CeO₂, presentaron mejor estabilidad que los sistemas de Au. Concluyeron que para las temperaturas óptimas de trabajo, los sistemas de CuO-CeO₂ parecen presentar las mejores propiedades⁽³⁰⁾.

Paralelamente J. B. Wang y col. emplearon sistemas de CuO soportado sobre óxido de cerio dopado con Sm, para aumentar las propiedades de almacenaje y movilidad de los iones oxígeno en el soporte, así como su estabilidad térmica⁽³¹⁾. No obstante, no realizaron ninguna comparación con sistemas sin dopar con Sm para comprobar efectos beneficiosos sobre la actividad catalítica o selectividad en el proceso CO-PROX.

G. Avgouropoulos y T. Ioannides (2003), continuaron su trabajo en estos sistemas de CuO-CeO₂ empleando otro método de síntesis con el objetivo de aumentar el área superficial de los catalizadores e incorporar parte del cobre en la red fluorita del óxido de cerio⁽³²⁾. Para ello, emplearon el método de combustión con urea y nitratos de los metales precursores, variando la relación molar entre Urea/Nitratos. Obtuvieron de este modo catalizadores, donde previamente se introdujo un 15% at. en Cu, con S_{BET} comprendidas entre 4,3-45,8 m² g⁻¹. En sus ensayos comprobaron mejores resultados de actividad, al aumentar el área superficial, hasta un valor de 38,5 m² g⁻¹, a partir del cual la actividad disminuye ligeramente. Además estos resultados de actividad mejoraban los obtenidos para sistemas sintetizados mediante coprecipitación o impregnación, atribuyendo este aumento a una mejor dispersión de las entidades de óxido de cobre en forma de clusters. Además, en base a sus estudios de actividad, ensayos H₂-TPR y análisis mediante XPS, concluyeron acorde con los estudios mostrados de W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos, que los centros activos se crean en la interfase entre el CuO y CeO₂, originando vacantes de oxígeno al sustituir Cu²⁺ por Ce⁴⁺. Los efectos promotores son debidos a la sinergia de las propiedades redox del sistema, atribuidos a la fuerte interacción entre CuO-CeO₂, causada por la incorporación de cierta parte del cobre en la red de CeO₂ y su interacción con el óxido de cobre altamente disperso en la superficie, de acuerdo también con la presencia de mezclas de Cu²⁺ y Cu⁺ en la superficie del catalizador. Además, observaron que el aumento

de M/F entre 0,03 y 0,144 g s cm⁻³ provocaba un aumento en la actividad, pero a su vez disminuyó la selectividad en el proceso.

Por otro lado evaluaron nuevamente los efectos negativos de la incorporación de CO₂ y H₂O a la mezcla reactiva, atribuyéndolo esto, por una parte a que CO y CO₂ pueden producir una adsorción competitiva en la superficie del catalizador y por otro lado, a que la presencia de agua sobre todo a baja temperatura, parece provocar un bloqueo de los centros activos impidiendo el acceso de los reactivos a la superficie del catalizador⁽³²⁾.

En este mismo año G. Sedmak, S. Hocevar y J. Levec, realizaron un extenso estudio sobre los posibles procesos de desactivación que podían tener lugar en este tipo de sistemas en condiciones de reacción, en función de la temperatura y el tiempo de actuación del catalizador⁽³³⁾. Emplearon un catalizador sintetizado mediante método sol-gel de composición Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_{2-δ} calcinado a 650°C durante 1 h. con una S_{BET} de 22 m² g⁻¹. Como datos más relevantes comprobaron que la conversión de CO es independiente de la presión parcial de H₂ incorporada en todo el intervalo de temperaturas empleado, y sólo la cantidad de H₂O formada es dependiente de la cantidad de H₂, denotando de este modo que el H₂ no desplaza al CO de los centros activos por una adsorción competitiva. No obstante, la presencia de CO parece actuar como promotor de la oxidación del H₂. Además mediante ensayos respecto al tiempo a 80 °C en mezcla reactiva con conversión inicial de CO entre 30-40%, comprobaron cómo el sistema se desactiva rápidamente en el inicio de la reacción hasta dar conversiones del 25%, momento a partir del cual la desactivación es mucho menor. Tras la reoxidación del sistema observaron que no se recuperan las conversiones iniciales, mostrando de este modo una desactivación irreversible para ciertos centros activos. En este sentido, en base a los posibles mecanismos de desactivación como son: envenenamiento por la presencia de compuestos inhibidores de la reacción, deposición de coque y transformación del estado sólido y en base a sus ensayos, concluyeron que la desactivación debía ser consecuencia de transformaciones en el estado sólido, por una redistribución del cobre. Por otro lado, mediante ensayos de voltamperometría en condiciones de reacción, observaron la disminución del potencial de los pares redox Cu²⁺/Cu⁺ y Cu⁺/Cu⁰ cuando el óxido de cobre se encuentra en interacción con el CeO₂ en comparación con el CuO puro; mostrando además que la substracción de iones oxígeno de la red y correspondiente formación de vacantes de oxígeno es de vital importancia para producir la oxidación de CO en este tipo de catalizadores, en contraposición a lo propuesto por A. Tschöpe, W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos y J. Y. Ying en 1995⁽¹⁷⁾.

Además, en base a estudios cinéticos comprobaron que los ensayos parecen ajustarse mejor a mecanismos redox del tipo Mars-van Krevelen que a mecanismos del tipo Langmuir-Hinshelwood propuestos por W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos^(10,12). Asimismo, defendieron la presencia de Cu⁺ en la red de CeO₂ en base a que la sustitución de este catión en relación a su tamaño por Ce⁴⁺ es más factible que la incorporación de Cu²⁺, dando vital importancia en los procesos de oxidación a la habilidad redox entre los pares Cu⁺ + Ce⁴⁺ / Cu²⁺ + Ce³⁺⁽³³⁾.

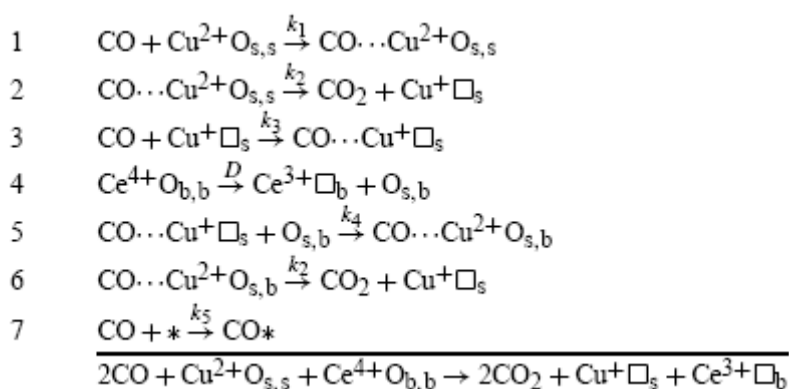
Paralelamente, otros autores como D. H. Kim y J. E. Cha⁽³⁴⁾, comenzaron a estudiar este tipo de sistemas en procesos de CO-PROX. Obtuvieron óxidos mixtos CuO-CeO₂ sintetizados mediante coprecipitación, tras calcinación a 500 °C durante 5 h. con S_{BET} de hasta 91 m² g⁻¹. En base a sus estudios, cabe destacar los ensayos catalíticos respecto al tiempo y ensayos de H₂-TPR incluyendo CO₂ y H₂O. Observaron por un lado, que en condiciones de reacción los procesos de desactivación son reversibles para sus sistemas, restaurando la actividad mediante calentamiento en gas inerte a 300 °C concluyendo que la desactivación respecto al tiempo puede ser debida a una saturación superficial, muy probablemente por especies carbonato, que impiden el acceso a los centros activos. Por otro lado, sugirieron que la presencia de CO₂ y H₂O en la mezcla de reacción parece estabilizar los estados oxidados de las especies de cobre en interacción con el CeO₂, provocando un aumento en la energía de reducción en los ciclos redox, haciendo necesarias temperaturas más elevadas para obtener conversiones similares⁽³⁴⁾.

En otro aspecto y en relación con este tipo de sistemas, W. Shan y col. mostraron (2003) que mediante el método de combustión-complejación eran capaces de obtener soluciones sólidas Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} con valores de X ≤ 0,1, y que estos sólidos presentaban mejores propiedades redox ante la oxidación de H₂ respecto a sistemas en los que el cobre no es incorporado en la red de CeO₂, efecto que puede ser beneficioso en procesos catalíticos⁽³⁵⁾.

Continuando con su trabajo, G. Sedmak y col. (2004), estudiaron la oxidación de CO bajo condiciones dinámicas en catalizadores nanocristalinos Ce_{0,9}Cu_{0,1}O_{2-δ}, con objeto de corroborar que el mecanismo por el que transcurre la oxidación de CO no corresponde a un modelo del tipo Langmuir-Hinshelwood^(36,37). De este modo, basándose en que mediante este modelo la reacción involucraría una adsorción competitiva de CO y O₂ (que podría inhibir parcialmente la adsorción de los reactivos), seguida por las reacciones bimoleculares superficiales concluyeron que ni la oxidación de CO sobre el catalizador, sin presencia de oxígeno, ni en presencia de

éste, transcurren mediante un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, poniendo de manifiesto, en correlación con estudios previos, la importancia de la formación y reoxidación de las vacantes de oxígeno en el proceso de oxidación de CO. En un primer trabajo, llegaron incluso a proponer un modelo cinético basado en reacciones por pasos, involucradas en la reacción de oxidación de CO en ausencia de O₂. Posteriormente ampliaron dicho modelo incorporando la presencia de oxígeno, destacando su adsorción en las vacantes de oxígeno superficiales para reoxidar el sistema y oxidar CO a CO₂, regenerando de este modo los centros activos.

El mecanismo por pasos para oxidación de CO en ausencia de O₂ constaría de las siguientes etapas ⁽³⁶⁾.



O_{s,s} son iones oxígeno superficiales, O_{b,b} son iones oxígeno procedentes de la red cristalina, O_{s,b} iones oxígeno superficiales que han migrado desde la red para reoxidar la superficie, □_s vacante de oxígeno superficial y □_b vacante de oxígeno en la red cristalina.

Por otro lado, A. Martínez Arias y col. ⁽³⁸⁾, en base a algunos de los estudios presentados, donde se ha sugerido un efecto estabilizador por parte del CeO₂ para determinados estados oxidados del cobre (como Cu⁺), y donde se expone, como la región de la interfase en la que se producen los contactos entre cobre y CeO₂, juegan un papel relevante en la actividad catalítica. Basándose también, en la existencia de periodos de inducción para procesos de reducción de CuO al emplear bajas cantidades de CO como agente reductor, que involucra pasos secuenciales (CuO → Cu₂O → Cu⁰), propuesto por X. Wang y col. ⁽³⁹⁾. Realizaron un amplio estudio mediante XRD, espectroscopía Raman, XAFS, XPS y EPR, que las muestras inicialmente calcinadas, presentaban el cobre totalmente oxidado como Cu²⁺. Además,

mediante el seguimiento de la evolución de la reducción y oxidación de los sistemas en interacción con CO y O₂, establecieron un proceso redox en cada paso, que involucra a ambos componentes cobre y CeO₂ en posiciones interfaciales. Asimismo, comprobaron que los procesos de reducción implican inicialmente al componente de óxido de cobre, extendiéndose más tarde hasta posiciones de CeO₂ lejanas a la interfase. Sin embaron, el proceso de reoxidación comienza desde las posiciones de CeO₂ para luego extenderse hasta el óxido de cobre, denotando que la estabilización de Cu⁺ se produce durante el ciclo redox⁽³⁸⁾.

Paralelamente se continuaron estudiando sistemas CuO-CeO₂ y derivados implicados directamente en el proceso CO-PROX. En este sentido C. R. Jung y col. sintetizaron sistemas CuO-CeO₂ mediante coprecipitación convencional con NH₄OH. Comprobaron que son necesarias temperaturas de al menos 500 °C para conseguir una eliminación total de los precursores empleados, obteniendo un sistema óptimo a una temperatura de 700°C y una carga óptima de cobre del 5,1% p/p. Además, demostraron que a partir de esta temperatura de calcinación la actividad catalítica disminuía en correlación con la aparición de aglomerados cristalinos de CuO, no obstante la selectividad a CO₂ aumentaba, probablemente debido a la mayor dificultad en la reducción de aglomerados cristalinos de CuO de mayor tamaño por parte del H₂⁽⁴⁰⁾.

Por otro lado X. Tang y col. sintetizan sistemas de Cu y CeO₂ mediante métodos de impregnación, coprecipitación y precipitación-deposición, empleando cargas en cobre entre 2,5-10% p/p y calcinando todos los sólidos precursores a 450 °C durante 4 h.⁽⁴¹⁾ En base a ensayos TPR, análisis mediante voltamperometría cíclica, XRD y ensayos de actividad catalítica, comprobaron cómo la ruta de síntesis empleada afecta a las propiedades del catalizador obtenido, en base a las especies dispersas de cobre presentes y a la presencia de mejores contactos entre las fases de cobre y CeO₂. Evidenciaron, por tanto, que la dispersión del cobre está muy influenciada por la ruta de preparación.

Además de sistemas que únicamente incluyen cobre y cerio en su composición, algunos autores estudian nuevos catalizadores incorporando otros elementos con la finalidad de comprobaron su efecto ante los procesos CO-PROX. En este sentido, P. Ratnasamy y col., compararon sistemas coprecipitados con KOH, de CuO-CeO₂, CuO-CeO₂-ZrO₂ y CuO-ZrO₂, con cargas de cobre comprendidas entre el 1-10% p/p, obteniendo S_{BET} entre 117-172 m² g⁻¹⁽⁴²⁾. Mostraron que en los sistemas CuO-CeO₂-ZrO₂ se consigue una mejor dispersión del

cobre, así como disminuir la energía necesaria para reducir las especies de cobre altamente disperso con H₂, sin embargo, esto parece afectar negativamente a la selectividad. Así obtuvieron mejores propiedades de conversión y selectividad en los sistemas con CuO-CeO₂. Además mediante estudios EPR atribuyeron las especies de cobre acorde con A. Martínez Arias⁽²³⁾ y P. G. Harrison⁽²⁷⁾, destacando dos tipos de especies de Cu²⁺ aisladas, una situada en la superficie como monómeros de Cu²⁺ y otra especie Cu²⁺ situada en una conformación octaédrica distorsionada, que puede deberse a incorporación de cobre en la estructura fluorita del CeO₂. En base a los resultados obtenidos en los ensayos de actividad catalítica, resultados EPR y ensayos TPR sugirieron acorde con G. Sedmak^(33,36,37), que el mecanismo de reacción no debe transcurrir mediante un mecanismo de tipo Langmuir- Hinshelwood⁽⁴²⁾.

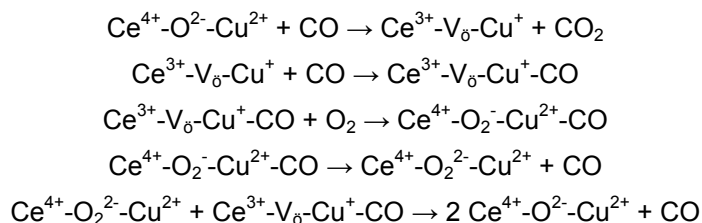
Por otra parte J. W. Park y col. estudiaron sistemas CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ en el proceso CO-PROX, mostrando que la incorporación de pequeñas cantidades de Co mejoraba tanto la actividad, como la selectividad del catalizador^(43,44).

Continuando con sus estudios G. Avgouropoulos y col. (2005), analizaron la influencia del método de preparación en estos sistemas de CuO-CeO₂ en su aplicación en procesos CO-PROX⁽⁴⁵⁾. Para ello, sintetizaron los catalizadores mediante coprecipitación y calcinación a 650 °C por 4 h., hidrotermal con citrato y calcinación a 400 °C durante 2 h., combustión de nitratos con urea y calcinación a 550 °C durante 2 h. e impregnación con calcinación a 400 °C durante 2 h. Para todos los casos empleando cargas en cobre del 15% at. que, para la síntesis hidrotermal incluyen hasta 25% at. Los sistemas fueron caracterizados mediante XRD, isothermas de N₂, XPS, H₂-TPR y sometidos a ensayos de actividad catalítica. En base a los estudios de W. Liu y M. Flytzani-Stephanopoulos⁽¹³⁾ y de S. Hocevar y col. (2000)⁽⁴⁶⁾, que propusieron la incorporación de Cu⁺ de manera sustitucional en la interfase del sistema y estudios de C Lamonier (1999)⁽⁴⁷⁾, J. Xiaoyuan (2001)⁽⁴⁸⁾, y P. Bera (2002)⁽⁴⁹⁾, que muestran la formación de soluciones sólidas donde parte del Cu²⁺ se incorpora en la red de CeO₂. G. Avgouropoulos y col. propusieron que el cobre, además de en la fase de óxido de cobre altamente dispersa, podría presentarse en cualquiera de las formas mencionadas de forma aislada o en combinación, para los catalizadores sintetizados. Esta suposición está de acuerdo a los resultados que obtuvieron mediante XPS, donde fue detectado Cu⁺ en todos los casos, siendo el catalizador sintetizado mediante combustión el que presentó una cantidad superior de este catión. Por otro lado, en base a sus resultados, propusieron que la presencia de aglomerados CuO no afecta a la actividad catalítica⁽⁴⁵⁾. Por el contrario, otros autores como C.

M. Bae propusieron que esta presencia actúa negativamente ante la actividad catalítica ⁽⁵⁰⁾, corroborado por X. C. Zheng y col. ^(51,52), que estudian la actividad catalítica en función de la temperatura de calcinación y otras muchas variable, mostrando en sus sistemas sintetizados mediante sol-gel, presentaron una disminución en la actividad al aumentar la temperatura de calcinación, al tiempo que la cristalinidad en el sistema era superior.

Por otro lado, A. Pintar y col. prepararon dos sistemas de Ce_{0,85}Cu_{0,15}O_{2-δ} sintetizados mediante sol-gel y calcinado a 400°C durante 6 h. y mediante coprecipitación y calcinado a 500°C durante 1 h. a los que someten a diferentes ciclos redox consecutivos ⁽⁵³⁾. De este modo, y mediante ensayos TPR y TPO, concluyeron que el cobre altamente disperso en sus sistemas al reducirse a Cu⁰ forma partículas metálicas aglomeradas, pero sin embargo al reoxidarse el Cu⁰ pasa a CuO volviendo a dispersarse sobre la superficie del soporte.

G. Marbán y A. B. Fuertes, estudiaron sistemas CuO-CeO₂ sintetizados mediante método hidrotermal con citrato, calcinando entre 450 y 550°C durante 4 h ⁽⁵⁴⁾. De este modo, en base a la controversia existente sobre cómo se encuentra el cobre disperso en los sistemas y en base a sus resultados sugieren que al dopar con cobre no se obtiene una verdadera solución sólida, sino que CuO_x está disperso en forma de material amorfo sobre la superficie de CeO₂. Además, basandose en sus resultados y en los mecanismos propuestos por A. Martínez Arias ⁽²⁶⁾ y G. Sedmak ^(36,37), sugirieron el siguiente mecanismo por pasos:



En base a este mecanismo y a los procesos de desactivación que muestran los sistemas CuO-CeO₂ respecto al tiempo, sugirieron que dicha desactivación está relacionada con el constante tránsito entre estados reducidos y oxidados por parte del cobre y serio. En este sentido, los procesos de oxidación parecen ser el paso limitante, tal y como proponen A. Martínez Arias y col. ⁽²⁶⁾, generando la desactivación. De este modo el aumento en la presión parcial de oxígeno provocaría una menor desactivación. Lo que está en buen acuerdo con que este aumento, también genere un aumento en la actividad como ha sido comprobado por muy

diversos autores. Además, también incorporan Co y Mn al soporte de CeO₂, pero los resultados no son comparables con los obtenidos al utilizar Cu⁽⁵⁴⁾.

Por otro lado, fueron estudiados sistemas basados en cobre y cerio incluyendo diferentes agentes dopantes en el sistema, para comprobar los efectos de su incorporación ante los procesos CO-PROX. En este sentido, M. Manzoli y col. realizaron un nuevo estudio sobre sistemas del tipo CuO_y/Ce_xZr_{1-x}O₂, donde impregnan los soportes con un 5% p/p en Cu, variando el contenido en Zr, para x entre 0-1⁽⁵⁵⁾. De este modo, y acorde con los resultados obtenidos por P. Ratnasamy y col.⁽⁴²⁾, realizaron un amplio estudio mediante ensayos TPR, TPO, FTIR y ensayos de actividad catalítica. Mostrando como la presencia de CeO₂ provoca un efecto beneficioso en la estabilización de la fase altamente dispersa de cobre en forma de clusters, con respecto a la aparición de partículas de CuO tridimensionales. Además, sugieren que la presencia de sitios de cerio reducido es necesaria para la activación del oxígeno a baja temperatura, acorde con los mecanismos propuestos por A. Martínez Arias⁽²⁶⁾ y G. Sedmak⁽³⁷⁾. Por otra parte el aumento en el contenido en Zr provoca una disminución en la actividad catalítica ante la oxidación de CO y produce una rápida desactivación del catalizador. Además, mediante la incorporación de altas cantidades de Zr concluye que la presencia de bajas proporciones de cerio son insuficientes para promover la actividad catalítica⁽⁵⁵⁾. En acuerdo con este trabajo S. P. Wang y col.⁽⁵⁶⁾ muestran como para sistemas basados en CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂, pueden obtenerse buenas características calcinando a mayor temperatura que los sistemas CuO/CeO₂, en base a la mayor estabilidad térmica que presentan los primeros.

F. Mariño y col., realizaron una comparación muy extensa, entre muy diversos sistemas, al objeto de comprobar su actividades ante la CO-PROX, empleando metales de transición como (Co, Cr, Cu, Ni, Zn) soportados sobre (MgO, La₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, CeO₂ y Ce_{0,63}Zr_{0,37}O₂), mostrando que dentro de estos, los más apropiados para el proceso CO-PROX, son los sistemas de CuO/CeO₂⁽⁵⁷⁾. Además, dentro de estos catalizadores de CuO/CeO₂, realizaron un estudio en base a la influencia de la presencia de CO₂ en los ensayos catalíticos; sugiriendo que el efecto negativo de la presencia de CO₂, podría ser debida a la adsorción de este sobre la superficie del catalizador en forma de especies carbonato, donde dichas especies, podrían bloquear la movilidad de los oxígenos en la superficie del CeO₂ disminuyendo la actividad.

Por otro lado, J. W. Park y col., continuaron sus estudios ante la CO-PROX en sistemas basados en Cu-Ce/ γ -Al₂O₃, mostrando como la incorporación de pequeñas cantidades de Co

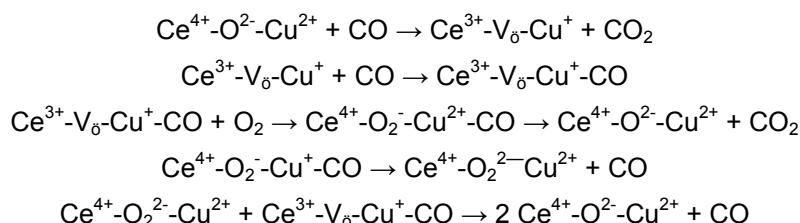
(0,2%) incrementa tanto la actividad, como la selectividad ante la oxidación de CO en sus catalizadores, atribuyendo este hecho a que la presencia de Co favorece y estabiliza la formación de la fase altamente dispersa del óxido de cobre en interacción con CeO₂ ⁽⁵⁸⁾.

Por su parte, A. Martínez Arias y col., realizaron un trabajo comparando sistemas basados en cobre y cerio ante el proceso CO-PROX. Impregnando con 1% p/p de Cu soportes sintetizados mediante el método de coprecipitación por microemulsiones inversas de composición (Ce,M)O_x con M=Zr, Tb. Concluyendo que los sistemas CuO/CeO₂ son los más apropiados para el proceso CO-PROX, en este sentido mediante resultados de ensayos catalíticos, ensayos Operando-DRIFTS y estudios mediante XPS y XAFS, sugirieron que la selectividad se rige en función a un balance entre la oxidación de CO a baja temperatura y las temperaturas intermedias a las que la presencia de CO promueve la oxidación de H₂ ⁽⁵⁹⁾.

Dentro del año 2006, continúan los estudios en la aplicación de este tipo de sistemas en el proceso CO-PROX. En este sentido X. Liu y col. sintetizaron sistemas coprecipitados de CuO-CeO_{2-x} incorporando en 5% p/p de Cu, calcinados a 500°C durante 3 h., utilizando diferentes relaciones de agentes coprecipitantes en la preparación (KOH/K₂CO₃). Comprobando que el aumento en la relación generaba sistemas con una mayor S_{BET} y menores tamaños cristalinos, mostrando como KOH parece inhibir el crecimiento de los cristales en la síntesis. Además, este aumento en S_{BET} provocaba mejor actividad, pero peor selectividad a CO₂ ante el proceso CO-PROX. No obstante obtuvieron rangos entre 90-120 °C con 99% de conversión de CO y selectividad del 100% ⁽⁶⁰⁾.

Por otro lado, H. Zuo y col., caracterizaron mediante XRD, H₂-TPR, CO-TPD, SEM y XPS catalizadores CuO-CeO₂ obtenidos mediante coprecipitación y calcinados a 500°C durante 4 h. incorporando cantidades de Cu entre un 10 y un 50% at, mostrando las mejores características para el sistema con un 10% at. ⁽⁶¹⁾. Dentro de sus resultados más relevantes comprueban mediante SEM que el cobre de las muestras tras los ensayos, se encontraba con un mayor grado de aglomeración a los catalizadores de partida, concluyendo este hecho como efecto de la desactivación de los catalizadores, acorde con la desactivación por transformación del estado sólido propuesta por G. Sedmak ⁽³³⁾. Además, sugieren que la menor actividad catalítica de los sistemas provocada por la presencia de H₂O en el flujo puede ser debida a la adsorción de esta sobre la superficie, y a la formación de complejos superficiales CO-H₂O ⁽⁶¹⁾.

Por su parte, Y. Z. Chen y col., propusieron que la formación de aglomerados cristalinos CuO impide los contactos entre la fase altamente dispersa de cobre y CeO₂, reduciendo en este sentido la generación de Cu⁺, atribuido como centro de adsorción preferencial para CO⁽⁶²⁾. En base a sus resultados de actividad, H₂-TPR y en función a la facilidad de reducción de los sistemas, junto con la rápida oxidación de CO a CO₂. Sugieren un nuevo mecanismo, modificando el propuesto por A. Martínez Arias⁽²⁶⁾. No obstante su estudio se basa principalmente en sistemas CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂.



A. N. Il'ichev y col., también propusieron otros tipo de desactivación en estos sistemas CuO/CeO₂⁽⁶³⁾. Destacando la adsorción disociativa del H₂ sobre los centros activos, como motivo de desactivación a temperaturas superiores a 150°C, además destacaron mediante estudios EPR que las especies O²⁻ detectadas para el proceso de oxidación de CO para el CeO₂ puro, no están involucradas al incorporar cobre, ya que este actúa como supresor de su formación. Proponiendo en base a sus estudios y en acuerdo con W. Liu y M. Flytziani-Stephanopoulos^(10,12) que el mecanismo de la reacción transcurre mediante un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood⁽⁶³⁾.

Por otro lado, M. Jobbágy y col. realizaron síntesis de sistemas con menor grado de cristalización, mediante combustión con urea para obtener sistemas Cu²⁺/Ce⁴⁺Ce³⁺O_{2-x}, proponiendo esta síntesis, como método que previene la formación de segregados cristalinos, obteniendo finalmente buenas propiedades catalíticas ante el proceso CO-PROX.

G. Avgouropoulos y col. continuaron su trabajo mediante un estudio comparativo entre sistemas Cu/CeO₂ y Au/CeO₂, mostrando como los sistemas de Au son más activos, mientras los sistemas de Cu son más selectivos. Además, la incorporación de CO₂ y H₂O a la mezcla reactiva, poseía un efecto negativo, que previamente habían sido atribuidos a la adsorción competitiva de CO, CO₂ y H₂O. No obstante, en base a que esta inhibición de la actividad catalítica es reversible y parece más acusada a bajas temperaturas, momento en que todavía

no han sido desorbidos dichos compuestos. Concluyen que es más factible que CO₂ y H₂O se adsorban sobre la superficie del catalizador, bloqueando de este modo los sitios activos^(64,65).

Otros autores, como U. R. Pillai y S. Deevi, mantienen el estudio de sistemas basados en Cu-Zr, en los que comprobaron que la desactivación con el tiempo de estos sistemas es muy rápida⁽⁶⁶⁾. Mientras H. Chen y col. sintetizaron mediante métodos de microondas soportes de Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ impregnados con cobre, obteniendo buenos resultados de actividad para sus sistemas⁽⁶⁷⁾. C. Y. Shiau y col. presentaron catalizadores Cu-CeO₂/γ-Al₂O₃, estudiando el efecto del método de preparación, temperatura de calcinación y efecto de la incorporación de H₂O a la mezcla reactante⁽⁶⁸⁾.

Además Y. Z. Chen y col. propusieron el dopado del soporte con Sn, obteniendo soportes Ce_xSn_{1-x} con valores de x entre 0-1, impregnando con un 7% p/p de Cu, calcinando el precursor a 650 °C durante 4 h. para la obtención del catalizador. Mostrando como el incremento en Sn parece favorecer la presencia de Cu⁺ en base a medidas XPS. No obstante, los sistemas obtenidos no mostraban mejores propiedades que el sistema de CuO/CeO₂, generándose efectos negativos similares en la actividad y selectividad al incluir CO₂ y H₂O en la mezcla reactiva, que los encontrados para estos últimos⁽⁶⁹⁾. Por otro lado, X. Zheng y col. incorporaron Ni y NiO a los sistemas de CuO/CeO₂, obteniendo resultados desfavorables hacia ellos en condiciones CO-PROX respecto a CuO/CeO₂⁽⁷⁰⁾.

Dentro del año 2007, Z. Liu y col. continúan su trabajo en este campo, realizando un estudio en función del método de síntesis empleado para la obtención de catalizadores CuO-CeO₂⁽⁷¹⁾. Para esto, emplearon métodos de coprecipitación con KOH, sol-gel empleando como precursor especial bromuro de cetitrimetilamonio (C₁₉H₄₂BrN), método de ácido cítrico y secado mediante fase crítica de etanol, donde en un paso final, todos los precursores fueron calcinados a 500 °C durante 2 h. Dentro de sus resultados destacables, realizaron un estudio mediante espectroscopía Raman comprobando en base al método de síntesis empleado se obtenía una cantidad diferente de defectos y vacantes de oxígeno en los catalizadores, en función de las intensidades relativas de las dos bandas a 584 y 1176 cm⁻¹ atribuidas a vacantes de oxígeno y defectos. En base a cuyos resultados, muestran que la presencia de una mayor cantidad de defectos, provoca efectos beneficiosos en la actividad catalítica ante el proceso CO-PROX. Además en base a los resultados TPR sugieren la generación en alguno de los sistemas de una solución sólida, designando un pico de reducción de cobre a alta temperatura a la

reducción de cobre incorporado en la red fluorita del CeO₂ ⁽⁷¹⁾. En este sentido, M. F. Luo y col. ^(72,73), también destacaron la aparición de soluciones sólidas entre Cu-Ce, al emplear como método de síntesis sol-gel con citrato, mediante el cual obtienen catalizadores CuO-CeO₂ con una elevada S_{BET} (mayor a 90 m² g⁻¹), y comprobando como la presencia exclusiva de esta solución sólida (tras eliminación de cobre superficial por tratamiento con HNO₃), posee malas propiedades de actividad ante la oxidación de CO. Sin embargo, al calcinar a alta temperatura (800°C), parte del cobre incorporado en la red del CeO₂ migra hacia la superficie generando nuevamente una fase altamente dispersa de cobre sobre la superficie y recuperando, sus buenas propiedades para la oxidación de CO ^(72,73).

Dentro de sistemas basados en cobre y cerio C. R. Jung y col. propusieron la incorporación por impregnación, de cloruros de metales nobles, a sistemas coprecipitados de CuO-CeO₂, como Pt, Pd y Ru (0,05% p/p). De este modo, en base a los resultados de los ensayos de actividad catalítica ante el proceso CO-PROX, concluyen que la incorporación de metales nobles inhibe la separación de fases en el cobre favoreciendo la fase altamente dispersa en contacto con el CeO₂. No obstante, la incorporación de cloruros al sistema parece ser perjudicial para el proceso. Además, comprobaron que la incorporación de Pt da lugar a los mejores resultados, mientras la incorporación de Pd y Ru resulta menos beneficiosa, hecho que atribuyen a que estos metales son altamente activos ante la oxidación de H₂ ⁽⁷⁴⁾.

Por otro lado se continúa el estudio de sistemas basados en CuO-CeO₂ y Al₂O₃, en este sentido, E. Moretti y col. soportaron cobre sobre CeO₂ en Al₂O₃ modificada, obteniendo buenos resultados ante la CO-PROX. Concluyendo que la presencia de un sistema organizado en mesoporos uniformes dimensionalmente, donde la fase de metal activo se encuentra bien distribuido; es probablemente la razón de su elevada actividad y selectividad a relativamente bajas temperaturas ante el proceso CO-PROX ⁽⁷⁵⁾.

Dentro del presente año (2008), se siguen ampliando los trabajos relacionados con sistemas de cobre y cerio para su aplicación en el proceso CO-PROX. En este sentido F. Mariño y colaboradores han sintetizado y caracterizado catalizadores CuO-CeO₂ mediante descomposición termal homogénea con urea. Empleando cargas en Cu entre un 20 y 60% at. y calcinando los precursores a 450 °C durante 5 h ⁽⁷⁶⁾. Dentro de sus experimentos más relevantes, se destacan los tratamientos con HNO₃ y (NH₄)₂CO₃ para eliminar de la superficie las especies aglomeradas de CuO cristalino, al objeto de discernir su contribución en el

proceso CO-PROX. En este sentido, mediante ensayos H₂-TPR comprueban como el tratamiento con HNO₃ y (NH₄)₂CO₃ elimina la fase cristalina de CuO, y aumenta la fase altamente dispersa de cobre en la superficie en contacto con el CeO₂, siendo el tratamiento con HNO₃ más agresivo que con (NH₄)₂CO₃, comprobando que estos efectos eran más acusados para aquellas muestras con mayor carga en cobre. Seguidamente, y mediante ensayos de actividad catalítica ante el proceso CO-PROX comprueban como tanto la actividad como la selectividad aumentaban considerablemente en los sistemas tras ser tratados. Concluyendo en este sentido, que el efecto sinérgico entre la fase altamente dispersa de cobre en contacto con CeO₂, además de contribuir positivamente a la actividad catalítica, también es la causante de la mejora en la selectividad en el proceso ⁽⁷⁶⁾.

A. Gómez-Cortés y col., han realizado su contribución para este tipo de sistemas realizando una comparación entre soportes de CeO₂ comercial de baja S_{BET} (26 m² g⁻¹) y CeO₂ mesoporoso ordenado, obtenido mediante el método de síntesis propuesto por D. M. Lyons ⁽⁷⁷⁾ para la obtención de CeO₂ de elevada S_{BET} (161 m² g⁻¹). Dichos soportes fueron impregnados con diferentes cargas de Cu comprendidas entre el 3-9 % p/p. De este modo, comprobaron como los sistemas de mayor S_{BET} daban lugar a mejores comportamientos ante la CO-PROX en acuerdo con otros autores. Además comprueban la total reversibilidad de la desactivación provocada tanto por CO₂ y/o H₂O mediante la realización de ensayos de actividad catalítica tras retirada de dichos compuestos, posterior tratamiento térmico y nueva incorporación de dichos compuestos a la mezcla reactiva ⁽⁷⁸⁾.

Por otra parte, E. Moretti y col. continúan su trabajo en la aplicación de sistemas basados en Cu-Ce-Al en el proceso CO-PROX, cuyo método de síntesis les permite la obtención de una fase de Cu-Ce altamente dispersa en una estructura ordenada de Al₂O₃. Comprobando en sus sistemas, la presencia de cobre en interacción con CeO₂, cobre formando espinelas superficiales con el Al (CuAl₂O₄) y cobre disperso en interacción con Al₂O₃. Donde destacan un considerable aumento de la actividad catalítica al incorporar el CeO₂, mostrando que los centros activos generados por la alta dispersión en la estructura ordenada de Al₂O₃, además de altamente activos y selectivos, poseen una alta resistencia a la desactivación respecto al tiempo ⁽⁷⁹⁾.

Además dentro del empleo de otros soportes G. Águila y col. realizan un estudio en función del soporte empleado, donde mediante coprecipitación-impregnación soportan sistemas

coprecipitados de CuO-CeO₂ sobre Al₂O₃, ZrO₂ y SiO₂, empleando cargas del 2% p/p en Cu y 8% p/p de Ce. Demostrando que los soportes poseen una fuerte influencia sobre la actividad, por las diferencias encontradas en la actividad catalítica. En base al orden de mayor actividad catalítica obtenida: CuO-CeO₂ > CuO-CeO₂/SiO₂ > CuO-CeO₂/ZrO₂ > CuO-CeO₂/Al₂O₃, concluyen que los soportes de SiO₂ y ZrO₂ deben ser más eficientes para la generación de las interacciones entre cobre y CeO₂⁽⁸⁰⁾.

En base a este repaso bibliográfico, se comprueba como el desarrollo y estudio de este tipo de sistemas en su aplicación en el proceso CO-PROX, está muy avanzado. No obstante, todavía quedan aspectos por resolver, y controversias que suplir. Como puede ser que especies en concreto están involucradas en las diferentes reacciones de oxidación que tienen lugar en el proceso CO-PROX y concretar que especie genera la oxidación preferencial. Además, no está muy claro como actúan realmente el CO₂ y el H₂O a nivel superficial en este tipo de catalizadores para provocar la desactivación reversible del sistema.

En los cuatro últimos años y dentro de estos aspectos y otros relacionados, el grupo de investigación ha contribuido al mejor entendimiento de este tipo de sistemas en su aplicación en el proceso CO-PROX, con diversas publicaciones que no han sido incluidas en este repaso bibliográfico y sobre la base de las cuales se ha realizado parte de la presente Tesis Doctoral junto con datos más recientes.

3.2 Caracterización química y estructural

3.2.1 Análisis químico mediante ICP-AES

Se ha realizado el análisis químico de los contenidos de cobre en las muestras sintetizadas, con objeto de verificar la cantidad presente de dicho elemento en los sistemas tras su síntesis, respecto a la cantidad nominal que se pretende incorporar. El análisis elemental para el cobre presentó los resultados que se exponen en la Tabla 3.1 donde se observa, para la totalidad de los casos, cantidades de cobre en las muestras muy similares o iguales a la cantidad nominal.

Tabla 3.1. Contenido en cobre para los diferentes sistemas según ICP-AES.

Catalizador	% p/p Cu nominal ^(a)	% p/p Cu obtenido por análisis químico
0,5Cu	0,5	0,5
1Cu	1	1,1
3Cu	3	3,0
5Cu	5	4,1
Ce _{9,5} Cu _{0,5}	1,9	1,9
Ce ₉ Cu ₁	3,9	3,9
Ce ₈ Cu ₂	8,1	7,9

^(a) En todo caso, se supone estado completamente oxidado en el sistema; en el caso de los sistemas coprecipitados, se supone formulación Ce_{1-x}Cu_xO₂, considerando que el defecto de oxígeno será en cualquier caso relativamente pequeño.

3.2.2 Análisis del área superficial BET

Mediante el análisis de las isotermas de N₂ obtenidas para las diferentes muestras puede obtenerse el área superficial BET, tal y como se ha descrito en el apartado 2.2.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados para el área BET.

Sistema	Área superficial BET / m ² g ⁻¹ .
CeO ₂	130,0
0,5Cu	115,9
1Cu	106,5
3Cu	106,0
5Cu	100,8
Ce _{9,5} Cu _{0,5}	129,6
Ce ₉ Cu ₁	135,8
Ce ₈ Cu ₂	151,0

Estos resultados muestran que la introducción del cobre en los sistemas impregnados provoca la disminución del área superficial de los catalizadores, en mayor medida a medida que aumenta la carga de cobre, respecto al área superficial calculada para el CeO₂ puro (sintetizado por el método de microemulsiones inversas). Esto parece indicar que el cobre se dispersa sobre el soporte cubriendo parcialmente los poros del mismo o dando lugar a mayor sinterización tras la calcinación a 500 °C, provocando de este modo la disminución del área superficial. En cambio, en los catalizadores sintetizados por coprecipitación, el área superficial aumenta con la carga de cobre, lo que podría estar relacionado con variaciones en el tamaño de cristal⁽⁸¹⁾, como se mostrará más adelante.

3.2.3 Análisis mediante XRD

Con objeto de detectar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados y calcular los diferentes parámetros estructurales de interés para este estudio, tales como tamaño de cristal, parámetro de red y microtensiones presentes en la red, se han realizado y analizado los difractogramas para los diferentes catalizadores, que se presentan en la Figura 3.1.

Todos los catalizadores muestran difractogramas correspondientes a la estructura fluorita del CeO₂ con grupo espacial Fm3m^(82,83). Además, para los sistemas impregnados con mayores cargas de cobre, en concreto, los catalizadores 3Cu y 5Cu, se observa la presencia de dos picos en torno a 35,5° y 38,8°, que se corresponden con los picos más intensos de la estructura monoclinica del CuO (tenorita), grupo espacial C2/c^(84,85,86). A partir del análisis de

los picos de la estructura fluorita de cada catalizador, se realiza una estimación de las microtensiones de la red y del tamaño de cristal de las muestras bajo estudio, mediante el análisis de representaciones Williamson-Hall ⁽⁸⁷⁾ (Sección experimental, apartado 2.2.3), mostradas en la Figura 3.2. Los parámetros calculados permiten apreciar diferencias notables en función del método de preparación empleado.

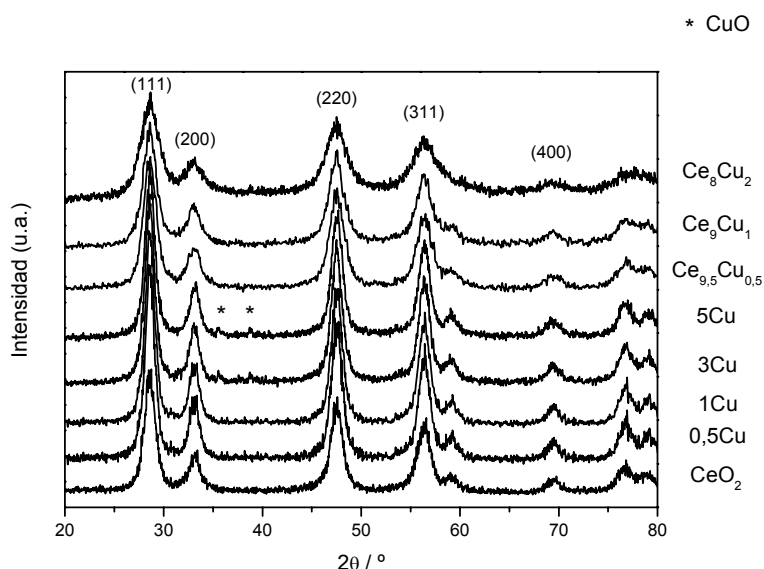


Figura 3.1. Difractogramas de rayos X para los catalizadores indicados; los asteriscos indican picos relacionados con la presencia de CuO.

Por un lado, los sistemas preparados por impregnación poseen un tamaño de cristal similar al del óxido de cerio inicial, lo que sugiere que la mayor parte del cobre debe quedar en la superficie del catalizador, no afectando de manera importante al seno del óxido de cerio. Sin embargo, los sistemas preparados por coprecipitación presentan un tamaño de cristal menor, el cual disminuye con el aumento de la cantidad de cobre introducida, en buena correlación cualitativa con el correspondiente aumento observado para la superficie específica en estos sistemas, ver Tabla 3.2 y Tabla 3.3.

Por otro lado, el análisis de los datos de microtensiones pone de manifiesto la menor modificación producida en la red fluorita para los catalizadores en los que el cobre se ha depositado por impregnación. Estas pequeñas modificaciones están de acuerdo con una

incorporación residual del cobre en la red, fundamentalmente en posiciones sub-superficiales del óxido de cerio^(38,88). Por otro lado, parece alcanzarse un límite de dispersión superficial del cobre por debajo del 3% en peso al usar este método de síntesis, que explicaría la formación de cristales de CuO para las muestras más cargadas en cobre, según muestran los difractogramas, Figura 3.1, mientras que para las muestras con menor carga en cobre se sugiere una alta dispersión del cobre sobre la superficie del CeO₂. Análisis previos mediante EPR, XAFS y XPS sugieren que éste aparece fundamentalmente como pequeños agregados de tipo CuO no detectables por difracción de rayos X^(24,35,38).

En cambio, la evolución de la microtensión en las muestras coprecipitadas presenta un aumento gradual con la carga en cobre. Este fuerte incremento no debe estar relacionado con el efecto que produce la variación en el tamaño de cristal, cuyas modificaciones en las microtensiones son menores^(87,89,90). Esto sugiere, considerando también la ausencia de formación de fases de cobre, la incorporación del cobre (o de una parte del mismo) a la estructura fluorita^(91,92,93,94). En este sentido, hay que tener en cuenta que una incorporación substitucional del Cu²⁺ dentro de la estructura fluorita del CeO₂ debe ir acompañada de la formación de defectos, típicamente vacantes de oxígeno, designadas como V_o, según: $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{V}_o$, para producir la neutralidad de carga en la red;⁽⁸⁶⁾ esa modificación en la red justificaría el aumento de la microtensión en el material.

De hecho, esta hipótesis concuerda también con el análisis de resultados de difracción de rayos X provenientes de radiación sincrotrón (con relaciones señal/ruido apreciablemente mayores) realizados en experimentos independientes sobre estos mismos catalizadores⁽⁸⁶⁾, datos no incluidos en la presente Tesis y que confirman en cualquier caso los resultados mostrados en la Tabla 3.3.

Se puede observar, además, que los valores obtenidos para el parámetro de red, usando para su estimación el conjunto de picos más intensos de los difractogramas mostrados en la Figura 3.1, prácticamente no varía respecto al observado para el CeO₂ obtenido por el método de las microemulsiones inversas^(38,95,96) (Tabla 3.3). Este hecho no descarta la posible formación de óxidos mixtos de Ce y Cu^(28,86) ya que, para el caso de los catalizadores coprecipitados, la incorporación de un catión pequeño como Cu²⁺ a la red del CeO₂ podría verse compensada por la generación de vacantes de oxígeno, resultando como balance un tamaño de celda similar al observado para el CeO₂^(81,86).

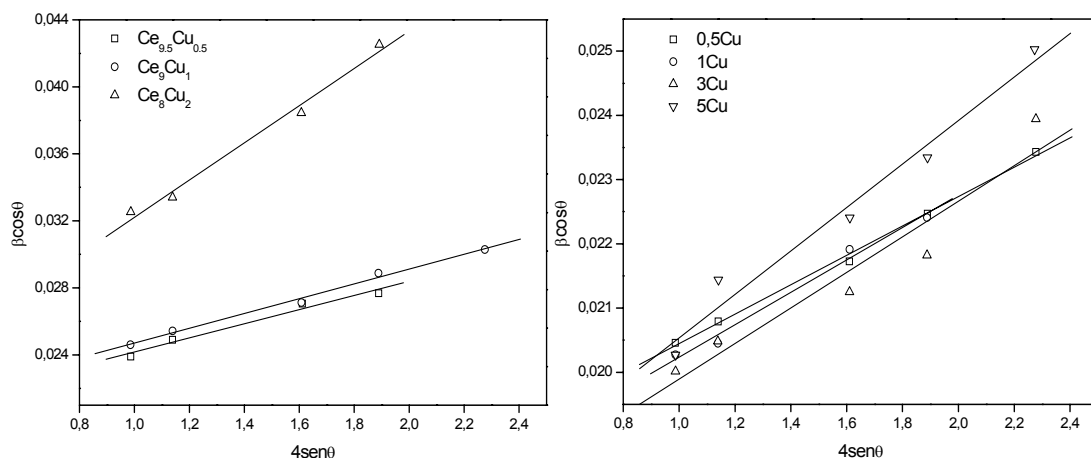


Figura 3.2. Gráficos Williamson Hall⁽⁸⁷⁾ para el cálculo de las microtensiones y tamaño de cristal para ambas series de muestras. Gráfico izquierdo: Muestras coprecipitadas, Gráfico derecho: Muestras impregnadas.

Tabla 3.3. Resultados del tamaño de cristal y microtensiones a partir del análisis de las representaciones Williamson-Hall y parámetros de red calculados mediante el programa PLV.

Catalizador	Microtensiones ($\Delta d/d$)	Tamaño de cristal (t) / nm	Parámetro de red	Fases detectadas
CeO ₂	0,0019	7.7	5.412	Fluorita CeO ₂
0,5Cu	0,0024	7.6	5.410	Fluorita CeO ₂
1Cu	0,0025	7.8	5.410	Fluorita CeO ₂
3Cu	0,0028	8.1	5.412	Fluorita CeO ₂ y Tenorita CuO
5Cu	0,0034	8.1	5.413	Fluorita CeO ₂ y Tenorita CuO
Ce ₈ Cu ₂	0,0111	6.6	5.413	Fluorita Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ} ⁽²⁷⁾
Ce ₉ Cu ₁	0,0044	6.8	5.413	Fluorita Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ}
Ce _{9.5} Cu _{0.5}	0,0042	7	5.410	Fluorita Ce _{1-x} Cu _x O _{2-δ}

3.2.4 Análisis mediante espectroscopía Raman

El análisis estructural de las muestras se ha complementado mediante espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos se representan en la Figura 3.3. Se observa una banda principal en todos los casos, centrada en torno a 464 cm^{-1} , correspondiente al modo vibracional triplemente degenerado F_{2g} de la estructura fluorita, cúbica, del CeO₂, donde sólo está, en un cristal perfecto, permitida esa banda correspondiente al pico de primer orden^(97,98); en cualquier caso, la presencia de la banda está de acuerdo con los datos obtenidos mediante XRD. Además, cabe destacar una fuerte disminución de la intensidad de los picos a medida que se aumenta la carga en cobre de los sistemas. Sobre la base de resultados UV-Vis en este tipo de muestras⁽³⁵⁾, el efecto anterior podría deberse a un incremento de la absorción óptica al crecer el contenido en cobre; no obstante, no puede descartarse su relación con otros fenómenos físicos derivados del desorden de la red⁽⁹¹⁾.

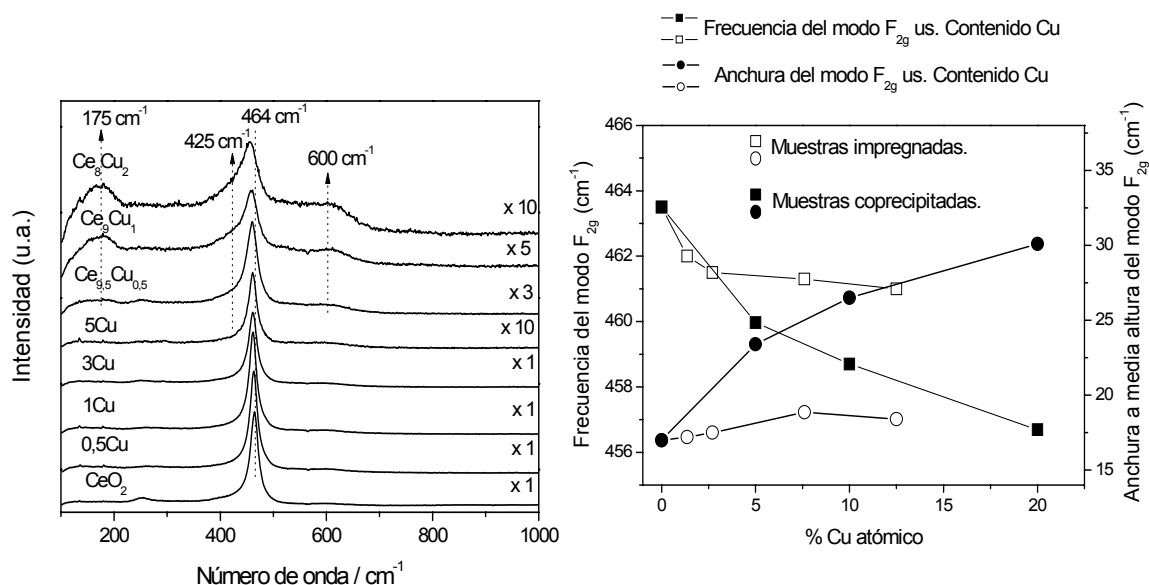


Figura 3.3. Gráfico izquierdo: Espectros Raman para los distintos catalizadores. Gráfico derecho: Evolución para todos los sistemas de la anchura de pico a media altura y la posición de la banda correspondiente al modo vibracional F_{2g} .

En cualquier caso, se observan diferencias entre los catalizadores impregnados y coprecipitados. Por un lado, para los sistemas impregnados, las variaciones en la posición,

anchura a media altura y asimetría de la banda principal son relativamente pequeñas respecto al espectro del CeO₂. Esta pequeña diferencia podría estar relacionada con una residual incorporación del cobre en la estructura, posiblemente sólo a nivel sub-superficial, en buena correlación con el ligero aumento observado para las microtensiones en estas muestras (Tabla 3.3)⁽³⁸⁾, en ningún caso atribuible a efectos de tamaño de cristal ya que paralelamente se observa un pequeño aumento en éste.

En cambio, para los sistemas coprecipitados se observan diferencias significativas. En primer lugar, destaca la aparición de una banda ancha extendida entre 500-650 cm⁻¹ (Figura 3.3) relacionada con la presencia de vacantes de oxígeno⁽⁹⁹⁾. Dicha banda presenta un aumento de su intensidad relativa al aumentar la carga en cobre. Teniendo en cuenta que la incorporación sustitucional de Cu²⁺ debe generar vacantes de oxígeno para mantener la neutralidad de la red, la presencia y evolución de esta banda evidencia la incorporación del cobre en la red fluorita del óxido de cerio, confirmando los resultados obtenidos por XRD, Tabla 3.3^(81,86). Además, la posible presencia de este fenómeno, junto con otros que no se descartan como la presencia de microtensiones no homogéneas y la disminución en el tamaño de cristal, pueden afectar al desplazamiento a frecuencias menores, así como al ensanchamiento y asimetría observados en la banda principal del modo F_{2g}^(90,98,99).

Aparte de estas diferencias que afectan a la banda del modo F_{2g}, también se detecta en las muestras preparadas por coprecipitación la presencia de una banda centrada en torno a 175 cm⁻¹, la cual muestra un crecimiento relativo con el aumento en la cantidad de cobre introducido. Por otro lado, no se puede descartar la presencia de una nueva banda ancha centrada en torno a 425 cm⁻¹. Estudios de la bibliografía científica muestran que estas nuevas bandas no pueden ser relacionadas con bandas de segundo orden en el óxido de cerio puro^(97,100) (que podrían activarse en presencia de pequeños cristales más defectuosos), aunque podrían aparecer como consecuencia de pequeñas distorsiones tetragonales inducidas por el cobre insertado en la red y no serían detectables por XRD. En este sentido, bandas similares han sido previamente propuestas para óxidos mixtos de Ce-Ca⁽⁹³⁾, y su presencia también es compatible con cálculos teóricos previos⁽⁸⁶⁾. Adicionalmente, se observa para el espectro del catalizador 5Cu una banda débil centrada a 294 cm⁻¹, que es compatible con la presencia de cristales de CuO en dicha muestra, observados por XRD, en base a que la banda Raman más intensa para la estructura monoclinica del CuO aparecen a 295 cm⁻¹^(101,102).

A modo de resumen, el análisis estructural mediante XRD y Raman pone de manifiesto la presencia de nanocristales con estructura fluorita en todos los casos. Se observan diferencias apreciables en función del método de preparación empleado para la incorporación del cobre. Así, en los sistemas preparados mediante impregnación de CeO₂, el cobre debe aparecer fundamentalmente disperso sobre la superficie del óxido de cerio, formándose cristales de CuO para muestras con % Cu > 1%. En cambio, en los sistemas coprecipitados, el cobre parece introducirse en la estructura fluorita, al menos una parte apreciable del mismo (más adelante, se analiza este aspecto con más detalle), lo que va acompañado de la formación de defectos, vacantes de oxígeno, con objeto de mantener la neutralidad de carga en la red. Además, dicha introducción de cobre hace que disminuya el tamaño de cristal y, como consecuencia, aumente el área específica de estas muestras.

3.2.5 Análisis mediante HREM y XEDS

Con objeto de completar el análisis estructural, se han analizado mediante HREM y XEDS catalizadores representativos de ambas series (Ce_{9,5}Cu_{0,5}, Ce₈Cu₂, 1Cu y 5Cu). La Figura 3.4 muestra las micrografías de alta resolución Ce₈Cu₂ y 5Cu (extrapolable, en cualquier caso, a los otros sistemas analizados).

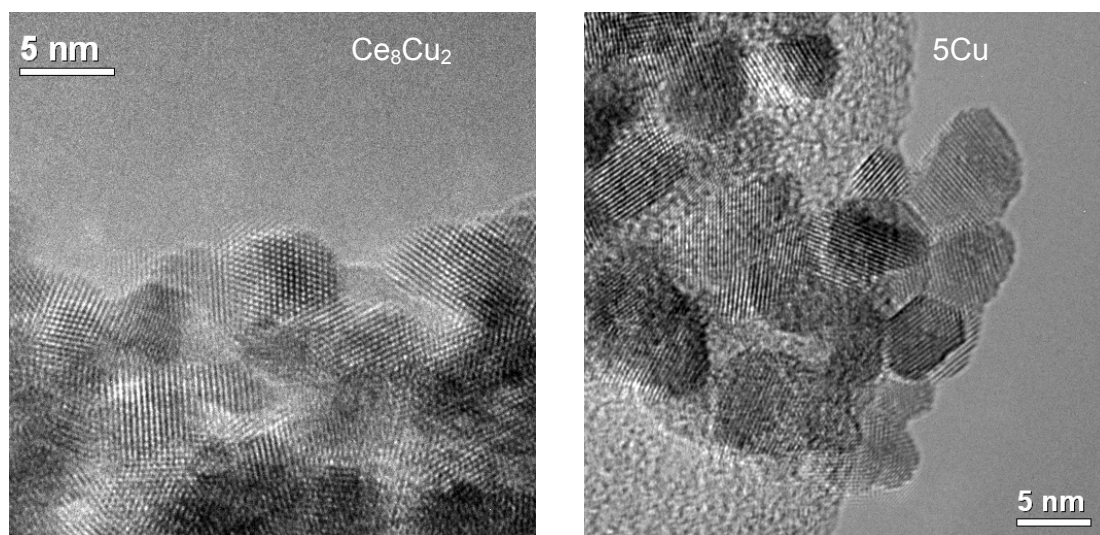


Figura 3.4. Imágenes obtenidas mediante HREM, representativas de las muestras 5Cu y Ce₈Cu₂

Las imágenes muestran generalmente la presencia de agregados de múltiples nanocristales cuyas distancias interplanares son compatibles en todos los casos con la presencia de la fase fluorita del óxido de cerio ⁽⁸¹⁾. Además, dentro de las múltiples fotografías tomadas para estas muestras, no se han detectado cristales que contengan exclusivamente cobre, excepto en el caso de 5Cu, en la que se pudo detectar, en sólo una de las múltiples imágenes tomadas mediante STEM-XEDS, una partícula muy grande (≈ 200 nm) relacionada con óxido de cobre, como se describe más abajo y de acuerdo también con los datos de XRD.

Destaca en todo caso, que en la muestra Ce₈Cu₂, aún siendo relativamente alta la carga de éste (la mayor de todas las muestras sintetizadas para esta aplicación, Tabla 3.1), no se detectó ninguna partícula relacionada con óxido de cobre en ninguna de las múltiples imágenes registradas, poniéndose de manifiesto que el cobre debe estar altamente disperso en las muestras preparadas por microemulsión.

Por otra parte, en la muestra 5Cu preparada por impregnación, los datos apuntan a que hay una parte del cobre segregada en forma de partículas de óxido de cobre de gran tamaño (en buena correlación con la baja anchura de los picos asignados a fase cristalina CuO, obtenidos previamente para esta muestra, durante experimentos de XRD empleando radiación sincrotrón) ⁸⁶, mientras que el resto estaría en principio en un alto grado de dispersión, como ocurriría para todo el cobre en el caso de la muestra 1Cu (detalles a este respecto se discutirán más adelante). La distribución del tamaño de nanocristal (relativa a los cristales de la fase fluorita) mostrada en la Figura 3.5 se ha obtenido a partir del análisis de los cristales observados en las imágenes de HREM mediante el uso de los diámetros de Feret ^(103,104), los valores determinados son consistentes con los tamaños de cristal estimados mediante XRD.

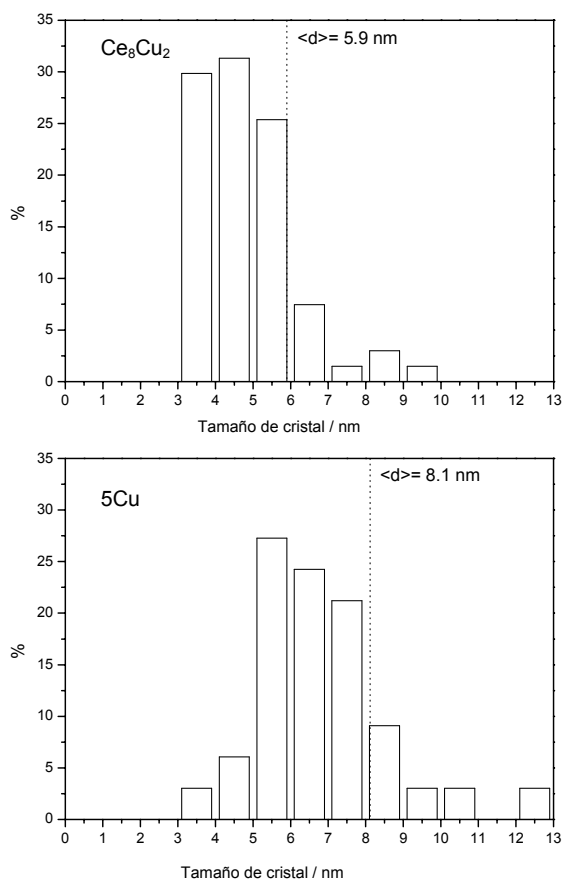


Figura 3.5. Distribución de tamaño de cristal de los catalizadores Ce₈Cu₂ y 5Cu, extraídos mediante análisis de múltiples fotos de HREM. La línea punteada vertical marca el diámetro promedio, ponderado en volumen ($\sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$), obtenido.

Por otro lado, para examinar posibles diferencias respecto a la distribución del cobre, se realizaron espectros XEDS en múltiples puntos de imágenes STEM-HAADF correspondientes a diferentes regiones de todas las muestras. Durante los múltiples resultados adquiridos para las cuatro muestras, fue posible identificar zonas libres de cerio únicamente para el sistema 5Cu, en el que, como se mencionó anteriormente, ha sido posible identificar una partícula de CuO,

en correlación con los resultados de XRD. La Figura 3.6 muestra los resultados XEDS obtenidos para las cuatro muestras examinadas.

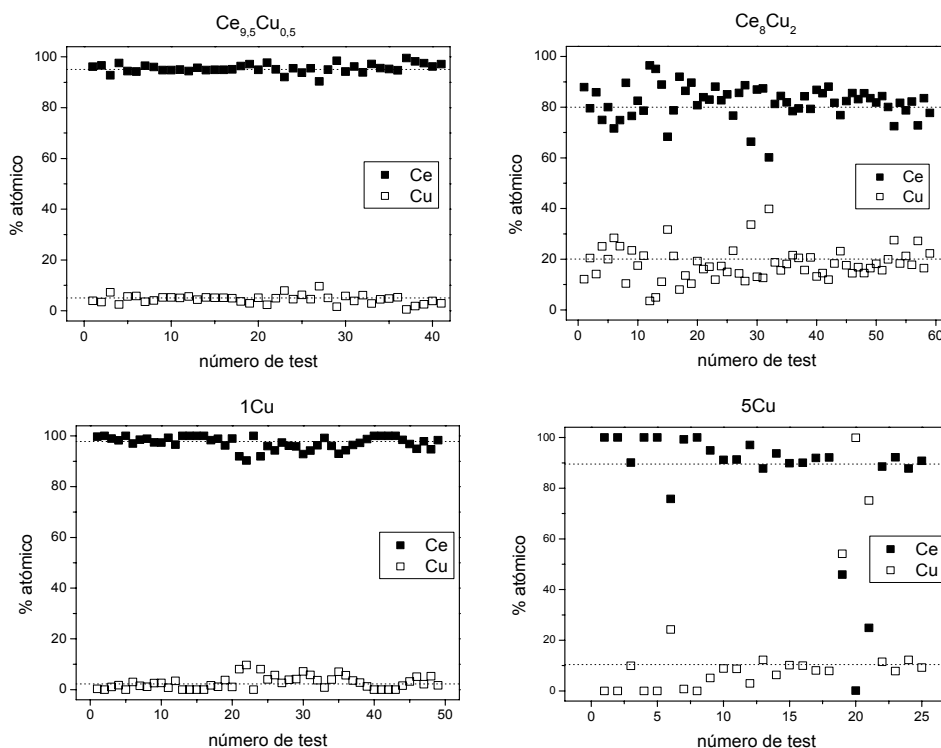


Figura 3.6. Resultados obtenidos mediante XEDS para las muestras indicadas en la parte superior de cada gráfico. Las líneas horizontales punteadas marcan los niveles teóricos de cada elemento

Se observa que los contenidos promedio de cobre y cerio están, en general, de acuerdo con los contenidos detectados por análisis químico. Sin embargo, se revelan diferencias apreciables entre las dos series de catalizadores. A nivel nanoscópico, los sistemas coprecipitados presentan mayor homogeneidad en la composición, lo cual sugiere que el cobre está en general mejor disperso en estos catalizadores. Por otro lado, se ha comprobado el descenso en la homogeneidad de la composición al incrementarse el contenido en cobre de ambas series. Para el caso de las muestras coprecipitadas, esto puede estar relacionado con el hecho de haber alcanzado la saturación en la capacidad de solubilidad del cobre dentro de la red fluorita del CeO₂, cuyo límite ha sido estimado alrededor del 15% atómico en Cu en

sistemas con tamaño de cristal nanométrico ⁽¹⁰⁵⁾. En este sentido, el análisis nanoscópico por XEDS indica que la solución sólida perfecta no se alcanza completamente para este tipo de catalizadores, al menos cuando la carga de cobre es relativamente alta, como ocurre para Ce₈Cu₂.

3.2.6 Experimentos XPS mediante Ar⁺-etching

Con objeto de obtener mayor información sobre la homogeneidad en la composición superficial e información adicional respecto a la dispersión del cobre, se realizaron experimentos XPS mediante decapado por bombardeo con iones Ar⁺ (Ar⁺-etching), cuyos resultados se muestran en Figura 3.7.

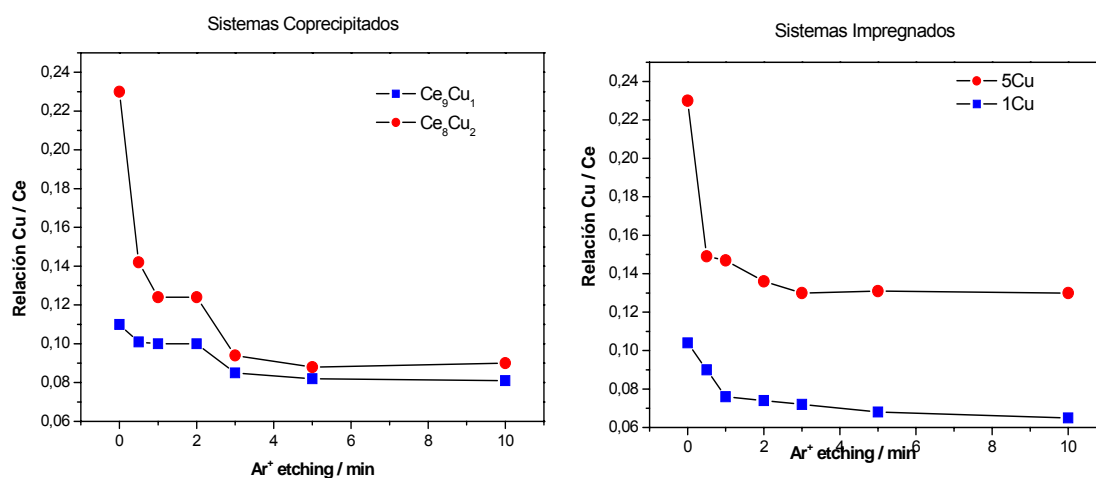


Figura 3.7. Evolución de la relación Cu/Ce (Área pico Cu_{2p}/Área pico Ce_{3d}) obtenidas mediante medidas XPS a lo largo del tiempo, durante experimentos Ar⁺-etching. Gráfico Izquierdo: Catalizadores coprecipitados. Gráfico derecho: Catalizadores impregnados.

Los perfiles obtenidos pueden ser analizados sobre la base de un modelo previamente establecido ^(106,107), mediante el cual se observarían los perfiles mostrados en la Figura 3.8 (asumiendo la misma carga en cobre), dependiendo de la situación ideal descrita en dicha figura.

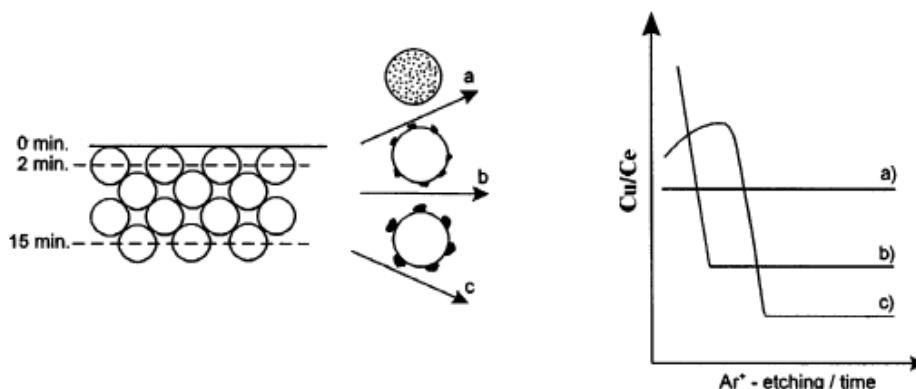


Figura 3.8. Esquema representativo del tipo de perfiles modelo^(53,107) tras experimentos Ar⁺-etching a lo largo del tiempo que presentarían diferentes muestras en función de la situación del cobre. a) Solución de óxido mixto Cu-Ce perfecta, b) cobre bien disperso sobre el soporte, c) cobre pobremente disperso sobre el soporte.

Acorde a este modelo y considerando el contenido en cobre relativo de las muestras. Los perfiles observados para Ce₉Cu₁ y Ce₈Cu₂ son consistentes con la incorporación de una parte del cobre en la estructura fluorita del CeO₂, acorde con los resultados XRD y Raman. Sin embargo, los perfiles observados para estas muestras no están de acuerdo a la formación de una solución sólida ideal, tal y como se comprueba en la Figura 3.8.

En particular, el perfil de Ce₈Cu₂ es consistente con la presencia de una fase de óxido de cobre altamente dispersa en su superficie, responsable del fuerte máximo que aparece a t=0, y que puede ser eliminado por 0,5 min. de bombardeo. Por tanto, el hombro detectado en la muestra entre 0,5-3 min de bombardeo, sugiere que las partículas de óxido de cobre altamente dispersas pueden ser depositadas sobre una capa de óxido mixto Cu-Ce enriquecida en cobre, además es consistente con la presencia de un gradiente de concentración de cobre entre la superficie y bulk de esta muestra. En contraste, el catalizador Ce₉Cu₁, aparentemente muestra una mayor homogeneidad en la composición, aunque el perfil también parece indicar la presencia de un pequeño gradiente de concentración de cobre para esta muestra. Estos resultados están en buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante XEDS y revelan que el límite de saturación para la solubilidad del cobre en la red de CeO₂ se ha excedido, sobre todo para la muestra Ce₈Cu₂.

Por otro lado, los perfiles observados para 1Cu, son consistentes con la presencia de cobre completamente dispersado sobre la superficie del CeO₂. Para el caso de la muestra 5Cu, también predomina un estado disperso del cobre; aunque el hombro detectado entre 0,5-2 min. de bombardeo, junto con la alta relación de Cu/Ce a tiempos superiores a 2 min., parecen indicar la presencia de partículas grandes de CuO, acorde con los resultados de XRD y los experimentos TEM-XEDS.

3.3 Caracterización de propiedades redox

Las particulares propiedades catalíticas de los sistemas basados en CuO y CeO₂ para oxidación de CO se han atribuido esencialmente a la alta actividad redox de este tipo de sistemas, especialmente en las zonas de la interfase entre el óxido de cobre y el soporte (26,31,33,38,54). Por este motivo, se han llevado a cabo ensayos tanto de reducción a temperatura programada (con H₂) como experimentos mediante XPS, exponiendo los distintos sistemas a CO o H₂, al objeto de analizar las propiedades redox de los diferentes catalizadores en función del agente reductor.

3.3.1 Ensayos H₂-TPR

Los experimentos de TPR bajo hidrógeno diluido se muestran en la Figura 3.9, donde se ha representado la intensidad de la señal TCD (representativa del H₂ de salida) en función de la temperatura.

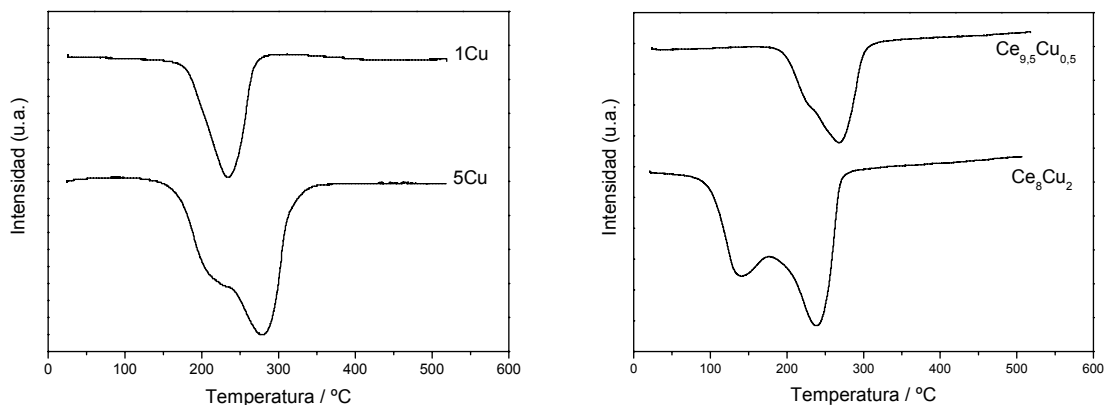


Figura 3.9. Ensayos de reducción a temperatura programada bajo H₂ con detector TCD. Gráfico izquierdo: Catalizadores impregnados. Gráfico derecho: Catalizadores coprecipitados.

En base a trabajos previos de la bibliografía para este tipo de sistemas y teniendo en cuenta las condiciones utilizadas en estos ensayos de TPR bajo H₂, los picos de reducción observados se atribuyen fundamentalmente, en base a análisis de la literatura científica, a la reducción del cobre en las muestras (33,53,55,60,108). Las diferencias observadas entre las muestras pueden estar

relacionadas en ese sentido con diferencias estructurales y morfológicas entre las entidades de óxido de cobre presentes en las mismas, considerando que, en principio, no se produciría reducción secuencial del cobre $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ bajo las condiciones empleadas ^(53,55). También cabe considerar las interacciones entre dichas entidades de óxido de cobre y el soporte, teniendo en cuenta que dicha reducción es promovida en presencia de óxido de cerio ^(22,23,24), en este sentido, las particulares configuraciones estructurales y morfológicas de ambos componentes en las zonas interfaciales deben determinar de manera importante los perfiles observados.

En primer lugar, los perfiles TPR de los catalizadores impregnados muestran básicamente la existencia de dos contribuciones en el consumo de H₂, poniendo de manifiesto la existencia de básicamente dos tipos de especies de óxido de cobre ^(12,53). Los picos u hombros situados a menor temperatura se atribuyen a la presencia de CuO altamente disperso y en mayor o menor contacto con el CeO₂. La contribución a mayor temperatura (≈ 280 °C), que muestra un pico intenso en 5Cu, puede asociarse a la reducción de cristales bien formados de CuO, de acuerdo también con los datos de caracterización estructural presentados anteriormente. En este sentido, los datos apuntan a que las especies de CuO altamente dispersas predominan en el sistema 1Cu. Se detecta que el comienzo de la reducción de estas especies se produce a menor temperatura en el caso del sistema 5Cu (≈ 130 °C) que para el sistema 1Cu (≈ 150 °C). Esto podría indicar que, a pesar de que una parte del cobre no puede ser dispersada y queda segregada en forma de grandes cristales de CuO, las especies altamente dispersas quedarían en un grado relativo de dispersión ligeramente mayor para el catalizador 5Cu.

En segundo lugar, los perfiles TPR de los sistemas coprecipitados presentan diferencias significativas. El sistema con mayor carga en Cu, en el que se observó mayor heterogeneidad debido a la segregación superficial de una parte del cobre ⁽⁸¹⁾, presenta dos picos diferenciados en la curva de consumo de H₂. El pico que aparece a menor temperatura en Ce₈Cu₂ (≈ 140 °C) podría estar relacionado con la reducción de pequeños agregados de CuO dispersos sobre la superficie. Estos agregados parecen más fáciles de reducir (donde el consumo de H₂ se observa prácticamente desde el comienzo del ensayo para Ce₈Cu₂) que en los sistemas impregnados debido, bien a diferencias en el tamaño de los mismos (menor para los sistemas preparados por coprecipitación/microemulsión) o bien, a efectos promotores del soporte, que para estos casos parece tratarse de un óxido mixto Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}, según se analizó anteriormente. Por otro lado, el pico que aparece a mayor temperatura podría estar asociado a

la reducción, en parte, del Cu incorporado en la red ^(53,55). Además, al disminuir la carga en cobre en estos sistemas se observa un desplazamiento de los picos a mayores temperaturas que puede estar relacionado con una menor movilidad del oxígeno o a efectos promotores, debidos a la reducción previa del cobre disperso, sobre la reducción del cobre incorporado en la estructura fluorita del soporte en contacto con dichas especies, y que serían menos acusados al disminuir la carga de cobre debido a la mayor homogeneidad (es decir, menor grado de segregación superficial del cobre) en estos sistemas.

Asimismo, no se debe descartar que pueda producirse una reducción simultánea del CeO₂ ^(38,53,55), de acuerdo también con datos de EPR realizados sobre catalizadores de este tipo en un trabajo anterior ⁽¹⁰⁹⁾.

De este modo, se realizaron estimaciones cuantitativas del consumo de hidrógeno (mediante calibrados con CuO de referencia), obteniendo los datos presentados en la Tabla 3.4. Se comprueba cómo los valores reales de consumo de hidrógeno exceden para todos los casos el consumo teórico que debería producirse en caso de una reducción exclusiva del CuO. Por tanto, y considerando que se partió de cobre y cerio totalmente oxidado, tal y como corroboran los datos espectroscópicos que se presentarán más adelante y de acuerdo también con experimentos XAFS en un trabajo previo ⁽⁸⁶⁾, la reducción de una parte del cerio también tiene lugar.

Tabla 3.4. Consumos de H₂ tras ensayos de TPR referentes a reducciones de cobre y cerio.

Catalizador	1Cu	5Cu	Ce _{9,5} Cu _{0,5}	Ce ₈ Cu ₂
Consumo de H ₂ por reducción de cobre teórico. (μmol/g. Cat.).	173	645	297	1243
Consumo de H ₂ real (μmol/g. Cat.).	521	1160	542	1545
Consumo por reducción de CeO ₂ .	348	515	245	302

De este modo, se muestra cómo la reducción del cerio es más acusada para las muestras impregnadas, en particular (en términos relativos) para el sistema 1Cu. Además, el grado de reducción parece disminuir en relación a la carga en cobre introducida, para ambas series, lo que parece indicar que la reducción de CeO₂ durante el proceso se favorece por la presencia

de especies dispersas en la superficie. Por otro lado, el grado relativo de reducción más bajo alcanzado por los sistemas coprecipitados, puede relacionarse con la mayor estabilización del cerio en la red fluorita cuando el cobre está también presente en ésta, de manera similar a lo observado en presencia de otros dopantes catiónicos de la red fluorita⁽⁸⁶⁾; hay que tener en cuenta, en este sentido, que la presencia de vacantes aniónicas, asociadas a la presencia del heterocatión dopante, hacen más complicada la extracción de oxígeno extra de la red, responsable de la reducción del cerio (no confundir, en todo caso, con la mayor facilidad para el transporte de oxígeno cuando la red es más abierta, en presencia de dichos dopantes). En cualquier caso, los datos apuntan a una relación entre la reducción del cerio y la presencia de entidades altamente dispersas de CuO, que parece indicar la interacción entre ambas, dando lugar a mejores propiedades redox al producirse dichos contactos^(24,33,38,54).

3.3.2 Experimentos mediante XPS

Con la finalidad de completar la caracterización de las propiedades redox de los catalizadores objeto de estudio, se han realizado experimentos mediante XPS para dos sistemas representativos de cada serie, los cuales muestran las diferencias más relevantes. Tal y como se ha mencionado en el apartado 2.2.7, los resultados obtenidos han sido representados empleado diagramas de Wagner, que combinan contribuciones fotoelectrónicas y Auger^(110,111), para el correspondiente análisis.

En cualquiera de los casos, los catalizadores poseen un estado inicial (para el sistema calcinado y tratado en la precámara bajo una pequeña presión de oxígeno) completamente oxidado tanto para el cobre (Figura 3.10), como para el cerio (resultados no mostrados). Esto está basado en que los valores de energía de enlace del fotoelectrón y cinética del electrón Auger correspondiente, mediante el empleo de los diagramas de Wagner, muestra un punto que cae sobre la línea de pendiente -3 correspondiente a un estado Cu²⁺ para estos sistemas, en consistencia también con la relación observada entre el pico principal y los picos satélite de la zona Cu_{2p}⁽²⁹⁾. En cualquier caso, la diferencia en dichos valores respecto a la referencia de CuO puro indica algunas modificaciones en las propiedades electrónicas del cobre que pueden estar relacionadas con el tamaño de cristal y/o la interacción del cobre con el soporte⁽³⁸⁾. Igualmente, las diferencias entre los cuatro sistemas analizados en este sentido podrían estar relacionadas con estos aspectos. Así, comparando los dos sistemas preparados por impregnación, se observa una posición más próxima a CuO para el catalizador 5Cu que

indicaría una influencia importante de la presencia de cristales CuO en ese sistema, de acuerdo con los análisis de propiedades estructurales mencionados anteriormente. En cambio, los resultados observados para los sistemas preparados por coprecipitación/microemulsión indican una importante influencia de las interacciones con el soporte o de los cobres insertados en la estructura fluorita sobre los resultados obtenidos.

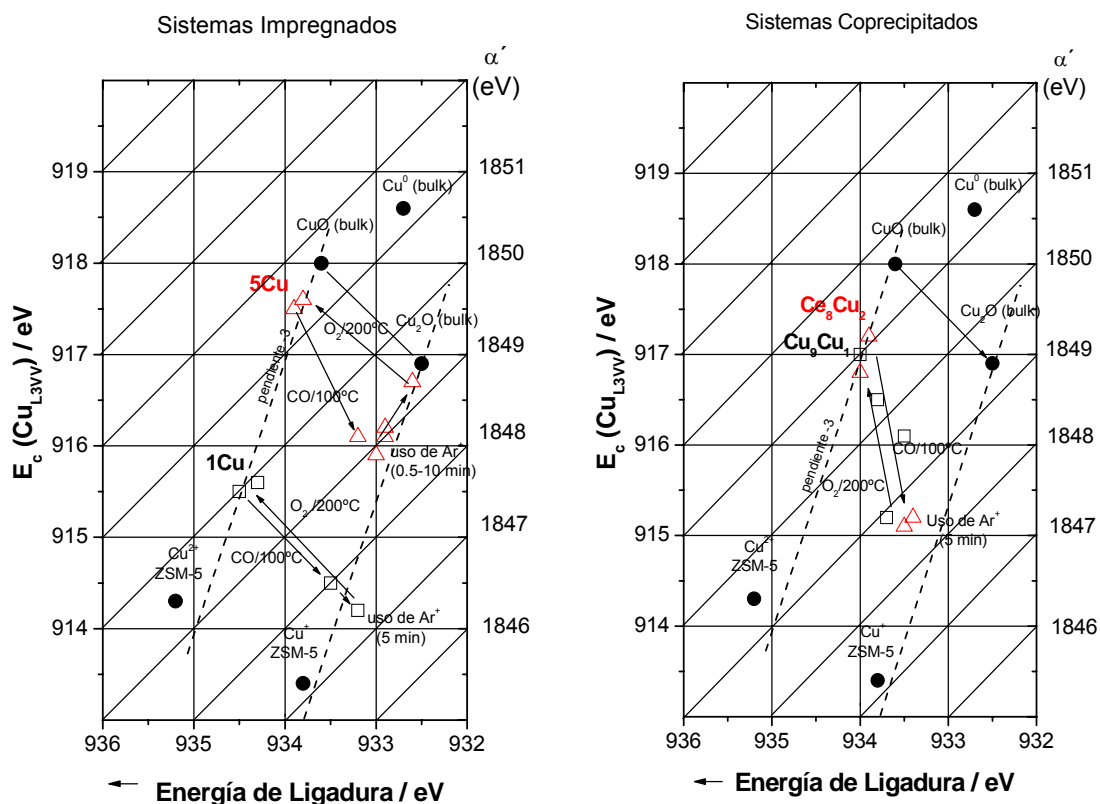


Figura 3.10. Diagramas de Wagner confeccionados a partir de los espectros XPS para las muestras indicadas tras exposición a 1 torr de CO u O₂ a las temperaturas indicadas, así como experimentos de Ar⁺-sputtering sobre los sistemas reducidos bajo CO. Gráfico izquierdo: Muestras impregnadas. Gráfico derecho: Muestras coprecipitadas. Las flechas indican el orden en que se realizaron los experimentos partiendo de los sistemas preoxidados.

Además, se observa una reducción significativa del cobre a Cu⁺ tras 30 minutos en contacto con CO a 100°C, produciéndose la reducción completa (a Cu⁺) en cualquiera de los sistemas tras 5 min de tratamiento con iones Ar⁺ (donde también se comprueba una reducción del

soporte tras ambos procesos, resultados no mostrados ⁽⁸¹⁾). La reoxidación en contacto con 1 torr de O₂ durante una hora a 200°C reestablece el estado químico de Cu²⁺, así como de Ce⁴⁺.

Se observan, en todo caso, algunas diferencias entre los sistemas en su comportamiento redox. En el caso de 5Cu, el contacto con CO a 100°C muestra una reducción parcial a Cu⁺, así como un desplazamiento hacia la referencia de Cu⁺ incorporada en ZSM-5 a lo largo de la línea de pendiente -3 que parte de Cu₂O. Esto indicaría que las partículas grandes de CuO pueden ser parcialmente reducidas junto con la fase altamente dispersa, también presente en esta muestra, generándose una fase de Cu₂O en interacción relativamente fuerte con el soporte. Además, el tratamiento secuencial durante 0,5 a 10 minutos con iones Ar⁺ produce un desplazamiento sobre la línea correspondiente al estado químico Cu⁺ hacia la referencia Cu₂O. Por tanto, inicialmente parece que la fase dispersa más superficial está formada por Cu⁺, donde la exposición a iones Ar⁺ durante un periodo más elevado, denota una reducción total a Cu₂O de las partículas grandes que permanecen en la superficie. Finalmente, el contacto con O₂ a 200°C reestablece el estado químico de CuO.

Por otro lado, para los catalizadores coprecipitados, se observa que el sistema Ce₈Cu₂ se reduce con mayor facilidad mediante el contacto con CO a 100°C, que el sistema Ce₉Cu₁. Este fenómeno es consistente con la presencia en el primer sistema de una mayor cantidad de fase segregada de tipo CuO en un estado de alta dispersión sobre la superficie. Sin embargo, a diferencia de lo observado para los sistemas preparados por impregnación, el grado de reducción a Cu⁺ alcanzado tras dicha interacción con CO es menor, probablemente debido a la presencia de cobre no reducido incorporado en la red bajo la superficie del catalizador. Esto indica, por tanto, una mayor dificultad para reducir el cobre incorporado en la red fluorita, de acuerdo, a su vez, con datos de caracterización publicados anteriormente para estos sistemas ⁽⁸⁶⁾ así como con los ensayos de TPR mostrados en el apartado 3.3.1.

3.4 Ensayos de actividad catalítica

Como ya se ha comentado, la alimentación para la PEMFC partiría de un hidrogeno procedente de reformado catalítico cuyas temperaturas de operación están entre los 500-800°C⁽¹¹²⁾, seguido de procesos de desplazamiento de gas de agua ($H_2O + CO \leftrightarrow H_2 + CO_2$) a alta y baja temperatura, donde el proceso a baja temperatura oscila entre los 250-350°C⁽¹¹³⁾. De este modo, sería interesante desde un punto de vista práctico una operación óptima del proceso CO-PROX a temperaturas por debajo de las del proceso WGS de baja temperatura pero levemente por encima de la temperatura a la que actúa eficientemente la pila de combustible. En este sentido, para el caso particular de pilas convencionales de baja temperatura, cuyo envenenamiento del electrodo por CO inhibe su funcionamiento, los intervalos de operación rondan los 80-100°C. En este sentido, se realizan ensayos de actividad catalítica entre temperatura ambiente y 250°C⁽³⁰⁾ tras un pretratamiento de oxidación bajo oxígeno diluido de los catalizadores en las condiciones mencionadas en el apartado 2.4.

En todos los casos analizados los únicos productos de reacción observados fueron CO₂ y H₂O. Por tanto, el análisis de la evolución de CO, O₂ y CO₂ permitió confirmar que las únicas reacciones presentes fueron prácticamente las combustiones de CO e H₂. Sólo una contribución residual de la reacción de desplazamiento del gas de agua pudo ser detectada a temperaturas por encima de 200° C, considerándose ésta, prácticamente irrelevante. En base a esto y considerando los métodos de detección empleados, se determinan la conversión y selectividad según las ecuaciones 1, 2 y 3, de manera similar a lo realizado en trabajos de otros grupos de investigación⁽³³⁾ y como se ha expuesto en diversos trabajos realizados por el grupo^(109,114).

$$X_{O_2} = \frac{F_{O_2}^{Ent.} - F_{O_2}^{Sal.}}{F_{O_2}^{Ent.}} * 100 \quad (Ec. 3.1)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}^{Ent.} - F_{CO}^{Sal.}}{F_{CO}^{Ent.}} * 100 \quad (Ec. 3.2)$$

$$S_{CO_2} = \frac{X_{CO}}{2.5 \cdot X_{O_2}} * 100 \quad (Ec. 3.3)$$

Donde X y S son los porcentajes de conversión y selectividad, respectivamente, y F es el flujo molar (con superíndices Ent. = entrada y Sal. = salida) del gas indicado por los subíndices. Cabe destacar además, que la ecuación relacionada con la selectividad a CO₂, ha sido desarrollada en base al un valor de $\lambda = 2[O_2]/[CO]=2,5$.

3.3.1 Conversión de CO y Selectividad a CO₂ bajo condiciones de CO-PROX

Los resultados de actividad catalítica muestran básicamente la oxidación competitiva de CO y H₂, como se ha mencionado anteriormente. Las conversiones de CO y selectividad a CO₂ para todos los sistemas se muestran en la Figura 3.11 y Figura 3.12, respectivamente.

En términos generales, para cualquiera de los catalizadores se comprueban intervalos de máxima conversión a temperaturas intermedias (entre 90-170°C), como resultado de la competición entre las dos reacciones de oxidación mencionadas, también reflejada en los datos de selectividad y en buen acuerdo general con resultados de otros grupos presentados en la bibliografía científica para este tipo de sistemas ^(33,59,115,116).

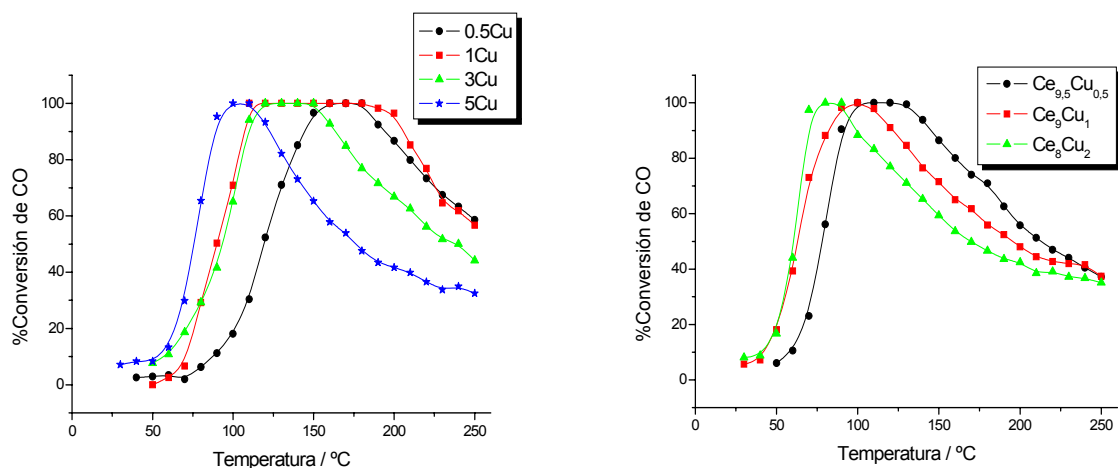


Figura 3.11. Conversión de CO durante los ensayos de actividad catalítica bajo mezcla CO-PROX con CO, H₂ y O₂ para todos los sistemas. Gráfico izquierdo: Catalizadores impregnados, Gráfico derecho: Catalizadores coprecipitados.

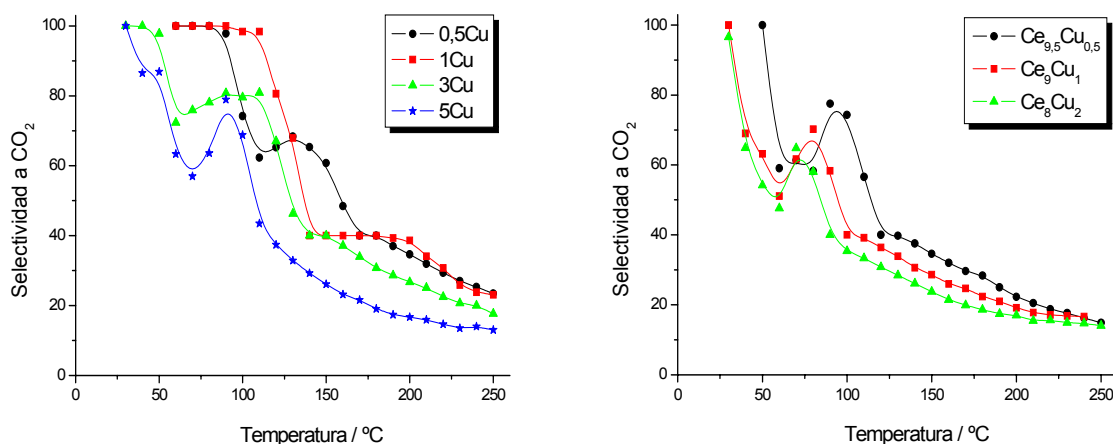


Figura 3.12. Selectividad a CO₂ durante los ensayos de actividad catalítica bajo mezcla CO-PROX con CO, H₂ y O₂ para todos los sistemas. Gráfico izquierdo: Catalizadores impregnados, Gráfico derecho: Catalizadores coprecipitados.

Se pueden distinguir dos regiones diferentes en los perfiles de actividad. Una primera zona a baja temperatura, debajo de 100°C, en la que se incrementa la conversión de CO, y donde CO y H₂ no parecen competir fuertemente por los centros activos^(32,33). No obstante, se comprueba la presencia de mínimos en la selectividad a CO₂ a baja temperatura, hecho atribuido a un efecto promotor de la oxidación de H₂ por parte del CO_(g) (efecto que se mostrará más adelante). Este comportamiento ha sido previamente detectado para este tipo de sistemas^(54,59). La segunda zona corresponde a puntos de mayor temperatura de reacción, donde la disminución en la selectividad a CO₂ indica una fuerte competencia entre las oxidaciones de CO y H₂. Esta competencia finalmente favorece la oxidación del H₂ a alta temperatura, como consecuencia también de que la presión parcial de H₂ es muy superior a la de CO, y considerando un esquema cinético redox del tipo Mars-van Krevelen, por el que parecen transcurrir este tipo de proceso en sistemas basados en Cu y Ce^(33,55,117).

Por otro lado, se observan diferencias significativas entre los sistemas para su actividad frente al proceso CO-PROX, tanto en función de la carga de cobre como del método de síntesis empleado. De este modo, la actividad de oxidación de los catalizadores se incrementa al aumentar la carga en cobre en cualquiera de los casos⁽⁶³⁾, probablemente debido al aumento

del número de contactos CuO-soporte⁽⁵⁵⁾. Sin embargo, el balance entre ambas reacciones de oxidación implica un incremento en la selectividad a CO₂ al disminuir la carga en cobre de los catalizadores⁽⁶²⁾. En cuanto a diferencias en función del método de síntesis, se observa en general mayor actividad de oxidación y menor selectividad a CO₂ para los sistemas coprecipitados, que podría estar relacionada con una mayor movilidad del oxígeno, como consecuencia de la presencia de óxidos mixtos Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}⁽¹¹⁸⁾, junto a efectos promotores por una previa reducción de las entidades dispersas de óxido de cobre sobre la superficie⁽¹¹⁴⁾. En cualquier caso, estas diferencias ponen de manifiesto que las diferencias estructurales entre los sistemas (tanto para las entidades de óxido de cobre como para los soportes y, en cualquier caso, para las estructuras interfaciales formadas entre ambos componentes) producen importantes diferencias de actividad para el proceso CO-PROX. Más adelante, mediante estudios espectroscópicos en condiciones *Operando*, se explorarán los detalles que podrían explicar estas diferencias.

En todo caso, el análisis conjunto de datos de caracterización y actividad catalítica muestra que este tipo de sistemas con una alta dispersión del cobre en contacto con CeO₂ (o ligeramente modificado por la introducción de una pequeña parte de cobre) presentan unas excelentes características para la oxidación preferencial de CO^(31,51,57). Entre todos los catalizadores ensayados, el catalizador 1Cu presenta características óptimas, alcanzando una conversión total de CO en una amplia ventana y manteniendo una selectividad a CO₂ del 100% en un intervalo relativamente amplio de temperaturas en el entorno de las temperaturas de operación de las pilas PEMFC. Por ello, se ha elegido este catalizador para analizar en mayor detalle determinados parámetros que pueden afectar a la selectividad o estabilidad en condiciones de reacción, así como los efectos de la presencia de CO₂ y H₂O en la mezcla reactiva.

3.3.2 Estudio de la selectividad y estabilidad bajo la mezcla CO-PROX para el catalizador 1Cu

Al objeto de profundizar en los detalles relacionados con la selectividad para oxidación de CO, se ha realizado un estudio individual detallado de cada reacción de oxidación (CO+O₂ e H₂+O₂) comparándolo con la oxidación conjunta de ambos reductores (CO+H₂+O₂). En todos los casos se han utilizado los porcentajes en volumen correspondientes a la reacción en

mezcla total, es decir, 1% v/v CO, 1,25% v/v O₂, 50% v/v H₂ y el balance en He que corresponde en cada caso. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.13.

Los ensayos ponen de manifiesto que la presencia de H₂ no modifica prácticamente la actividad del catalizador para la oxidación de CO hasta aproximadamente 170-180°C, donde se observa una disminución en la conversión debida a la competencia del H₂ por los oxígenos activos del sistema y considerando una presión parcial de H₂ muy superior a la de CO, dentro de un esquema cinético redox del tipo Mars-van Krevelen^(33,34,55,117). Sin embargo, como pone de manifiesto el gráfico de la derecha de la Figura 3.13, la oxidación de H₂ parece estar promovida por la presencia de CO que actuaría, por tanto, como promotor gaseoso. Esto sugiere que el CO podría producir modificaciones en el catalizador facilitando la activación del H₂, como se analizará más adelante. No obstante, a pesar de la mayor presión parcial de H₂, a partir de aproximadamente 140°C se estabiliza la conversión de H₂ en torno al 60 % (correspondiente al consumo total del oxígeno restante tras la oxidación completa del CO), que pone de manifiesto, dentro de la oxidación competitiva entre ambos agentes reductores, que el CO exhibe una más alta actividad de oxidación. Sólo a partir de ≈ 200 °C comienza a prevalecer la oxidación de H₂ para este catalizador bajo las condiciones empleadas.

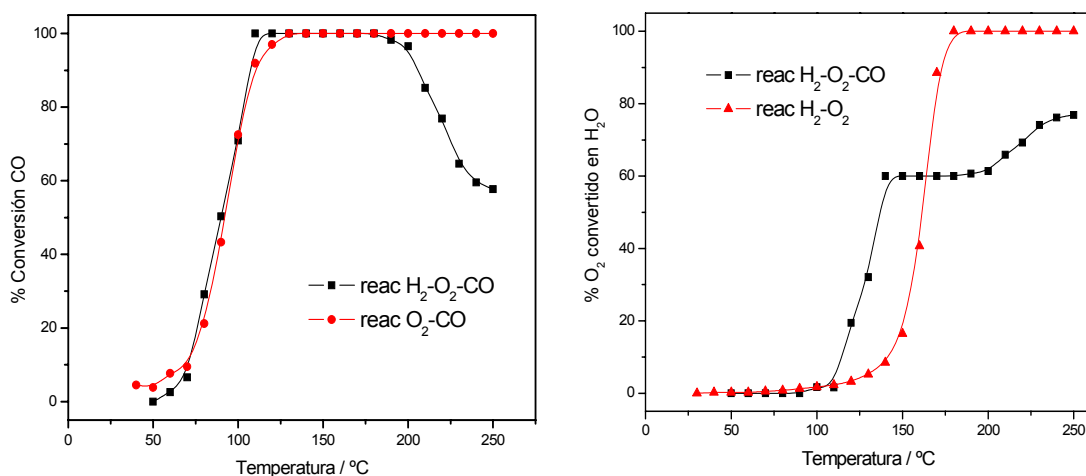


Figura 3.13. Gráfico Izquierdo: Comparación de conversiones de CO entre las reacciones CO-H₂-O₂ y CO-O₂. Gráfico Derecho: comparación de conversiones de O₂ en H₂O, entre las reacciones CO-H₂-O₂ e H₂-O₂. Ambos gráficos relativos al sistema 1Cu.

Además, y con objeto de estudiar la posible desactivación de este sistema 1Cu bajo condiciones de reacción, se han registrado los valores de conversión de CO y O₂ bajo mezcla de reacción total (CO+H₂+O₂) durante la rampa de calentamiento, así como durante una subsiguiente rampa de enfriamiento (a $-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$); los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.14.

Los resultados denotan, en general, una menor actividad de conversión de CO para una temperatura dada durante la rampa de enfriamiento. No obstante, la evolución comparativa de la conversión de O₂, junto con la evolución de la selectividad a CO₂, pone de manifiesto que la actividad para la oxidación de H₂ es mayor durante la rampa de bajada. Esto indica la desactivación del catalizador (para la oxidación selectiva de CO) bajo la mezcla reactiva, aunque el sistema mantiene una ventana de conversión máxima de CO.

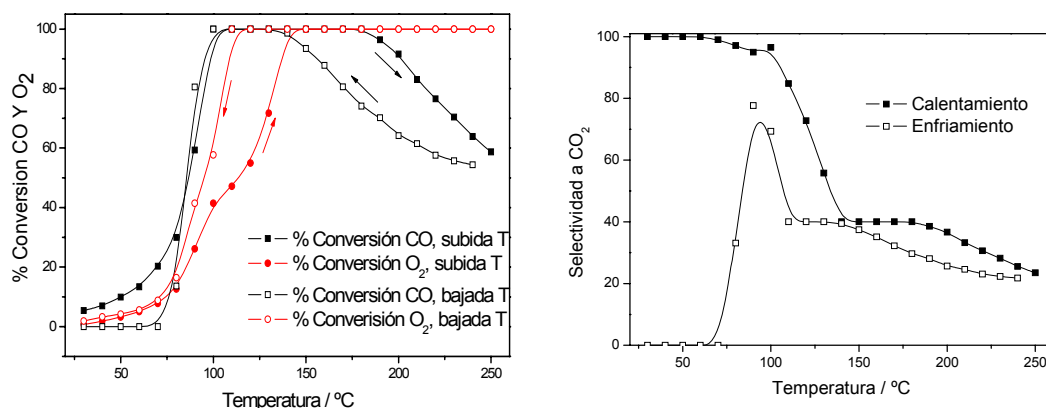


Figura 3.14. Conversiones de CO y O₂ (izquierda) y selectividad a CO₂ (derecha) para 1Cu durante rampas de subida y bajada de temperatura bajo mezcla H₂-O₂-CO.

En este sentido, dentro de los motivos de desactivación propuestos en la bibliografía científica para este tipo de procesos y sistemas, se encuentran los siguientes: envenenamiento de los sitios activos, deposición de carbón o cambios (estructurales o químicos) en la naturaleza de los sitios activos⁽³³⁾. La desactivación por envenenamiento, como consecuencia de algún componente presente en el lecho, daría lugar a una disminución progresiva de la conversión hasta alcanzar el cero. Se puede descartar este tipo de desactivación, ya que la conversión de CO vuelve a aumentar al disminuir la temperatura. La deposición de carbón

podría estar provocada por la siguiente reacción (desproporciónación o reacción de Boudouard): $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, la cual, posee una constante de equilibrio termodinámico 20 órdenes de magnitud inferior a las correspondientes para la oxidación de CO e H₂ en las temperaturas de trabajo⁽³³⁾. Además, tal y como se ha mencionado en apartados anteriores, no se han detectado reacciones diferentes a la oxidación de CO y H₂, a excepción de una contribución residual de la reacción de desplazamiento del gas de agua. Por tanto, la desactivación por deposición de carbón también se descarta.

De este modo, se propone como proceso de desactivación las transformaciones que hayan podido tener lugar en los sitios activos. Dentro de éstas, se pueden englobar la redistribución del cobre, procesos de sinterización^(24,33), así como la estabilización de especies menos selectivas, como podrían ser especies reducidas de cobre (Cu₂O o cobre metálico) producidas en la etapa de calentamiento⁽¹¹⁹⁾. Estos procesos están de acuerdo con los dos ciclos de histéresis, uno a baja y otro a alta temperatura, que se producen a lo largo del ensayo, así como con las variaciones que se producen en la selectividad a CO₂. En este sentido, los procesos de sinterización disminuirían el número de contactos CuO-soporte, que podrían ser responsables de la oxidación de CO,^(33,38,54,119) según se analizará posteriormente.

Otro posible motivo de la desactivación observada en la oxidación de CO durante la rampa de bajada podría estar relacionado con la generación de especies hidroxilo o carbonatos en las interfases CuO-soporte activas. En ese caso, el juego redox se vería alterado por la estabilización de estados de oxidación en la parte del soporte (tanto en presencia de hidroxilos como de carbonatos, donde se observa típicamente una estabilización de estados reducidos del cerio).

3.3.3 Estabilidad del catalizador 1Cu respecto al tiempo

Además de los ensayos anteriores y con objeto de comprobar posibles procesos de desactivación de este catalizador bajo la mezcla de reacción completa (CO+H₂+O₂), se ha realizado un ensayo a lo largo del tiempo, con una duración de 25 horas, a una temperatura fija de 110°C (a la que se observa máxima actividad para el proceso). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.15.

En primer lugar cabe destacar que las reacciones involucradas en la oxidación preferencial de CO en corrientes ricas de hidrógeno parecen transcurrir mediante un esquema cinético redox de tipo Mars-van Krevelen en este tipo de sistemas^(33,34,55,117). En este sentido, dentro de los mecanismos que han sido propuestos en la bibliografía científica^(26,37,54) se coincide en la importancia de los pares redox Ce⁴⁺/Ce³⁺ y Cu²⁺/Cu⁺, así como en la formación y reoxidación de vacantes de oxígeno en zonas próximas a la interfase o en la interfase de CuO-CeO₂^(26,37,54) para dar lugar al proceso catalítico.

En base a lo anterior, como posible causa de desactivación a lo largo del tiempo en este tipo de sistemas se ha propuesto que el paso a estados reducidos dentro de los centros activos, es más rápido que la subsiguiente reoxidación de dichos centros. Este fenómeno implica la reducción de cerio y cobre con generación de vacantes de oxígeno y sería más rápido que su reoxidación como consecuencia de la baja presión parcial de oxígeno presente en este tipo de procesos⁽⁵⁴⁾. Sin embargo, cabría también esperar en ese caso una disminución progresiva en la conversión de CO (y/o selectividad hacia generación de CO₂) al irse desactivando los correspondientes sitios de interfase mediante dicho proceso reductivo.

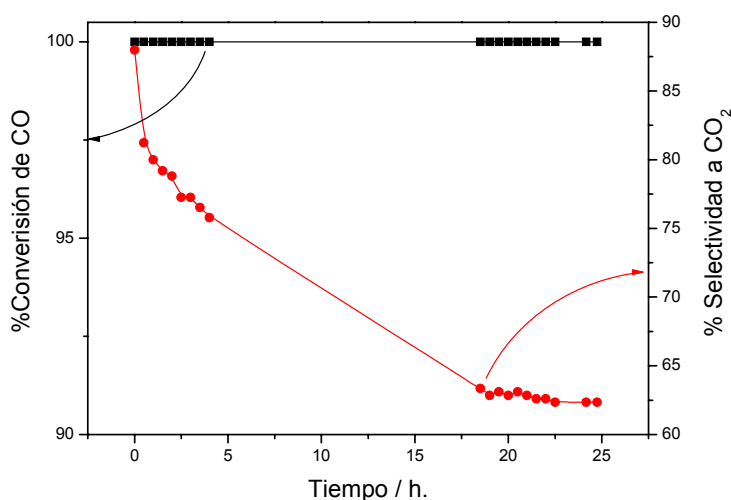


Figura 3.15. Conversión de CO y Selectividad a CO₂, durante ensayo mantenido durante 25h bajo mezcla de reacción H₂-O₂-CO, a 110°C para el sistema 1Cu.

En cambio, en el ensayo realizado a lo largo del tiempo para el sistema 1Cu, se observa que la conversión de CO permanece constante al 100%, mientras que la selectividad a CO₂ sufre un descenso a lo largo del tiempo de reacción hasta estabilizarse en valores por encima del 60%. Esto denota, para este caso en particular y dentro del intervalo de tiempo en el que se realiza el ensayo, que el sistema mantiene unas buenas características de reoxidación de los centros activos mientras que lo que se produce es un cambio en la capacidad reductora de CO en comparación a la de H₂, que resulta en una mayor competencia entre las dos reacciones de oxidación involucradas a lo largo del tiempo, haciendo que disminuya la selectividad. Este hecho podría deberse fundamentalmente a una extensión de la reducción del cobre, que aumentaría el número de sitios activos para la oxidación del H₂ ⁽¹²⁰⁾, de acuerdo también con resultados espectroscópicos que se presentarán más adelante.

3.3.4 Comportamiento del catalizador 1Cu en presencia de CO₂ y H₂O bajo mezcla de reacción

El efluente que proviene de los procesos de reformado y WGS contiene, además de CO y H₂, ciertas cantidades (en algún caso, significativas) de CO₂ y H₂O ^(30,32). Por este motivo, se han realizado los ensayos catalíticos en presencia de estos compuestos para analizar su efecto tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador 1Cu. Los experimentos se llevaron a cabo en una mezcla de reacción H₂+O₂+CO introduciendo un 15% v/v CO₂ y/o un 10% v/v H₂O, en base también a las concentraciones típicamente empleadas para este tipo de ensayos ⁽³²⁾. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16.

Se puede observar que la presencia tanto de H₂O como de CO₂, reduce el intervalo de temperaturas de máxima conversión de CO. A la vista de la figura, parece que el CO₂ tiene un efecto más negativo para la oxidación de CO. No obstante, en todos los casos existen intervalos de temperatura en los que se alcanzan conversiones del 100%. Además, se observa la disminución de la selectividad a CO₂ al incorporar CO₂ y/o H₂O. Sin embargo, se observan conversiones próximas al 100% (o incluso del 100%) y selectividad a CO₂ en valores superiores al 50%, dentro de intervalos de temperatura interesantes para la aplicación propuesta ^(32,121). Los efectos individualizados provocados por la introducción de CO₂ y H₂O se analizarán en el apartado 3.4.2.

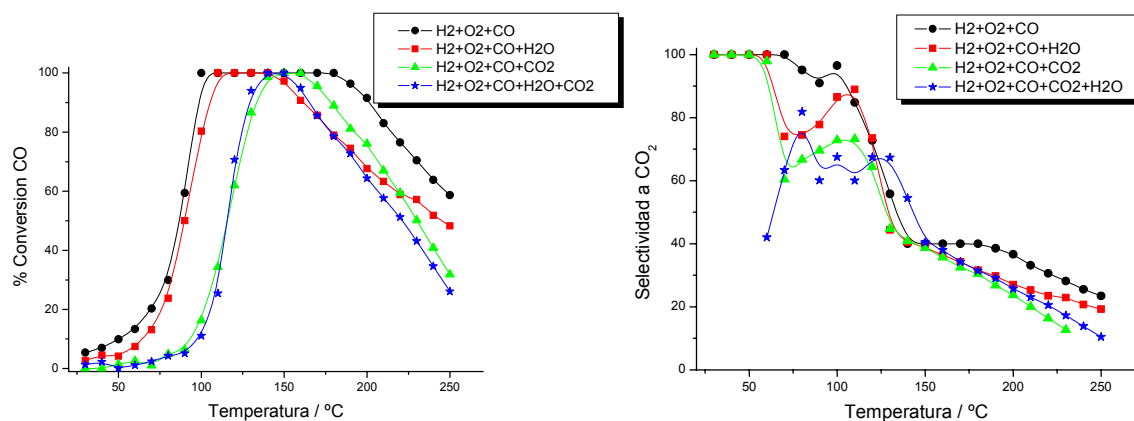


Figura 3.16. Ensayos de actividad catalítica incluyendo CO₂ y/o H₂O, para el sistema 1Cu. Gráfico izquierdo: Conversión de CO. Gráfico derecho: Selectividad a CO₂.

3.4 Estudio de procesos superficiales y especies involucradas bajo condiciones CO-PROX para catalizadores CuO-CeO₂

Las técnicas de caracterización en modo Operando podrían permitir analizar la evolución del catalizador durante el transcurso de la reacción de CO-PROX. De este modo, se han realizado análisis mediante DRIFTS y XANES con el fin de obtener más detalles sobre las propiedades catalíticas de estos sistemas; en esta primera sección, se analizan mediante DRIFTS los procesos superficiales que tienen lugar bajo condiciones de reacción y las especies involucradas en los mismos.

3.4.1 Ensayos Operando-DRIFTS bajo condiciones de reacción

Con la finalidad de obtener información sobre las especies adsorbidas en la superficie del catalizador y su posible contribución en el transcurso del proceso CO-PROX, se han llevado a cabo experimentos DRIFTS bajo condiciones de reacción con análisis simultáneo de la actividad catalítica, así llamado Operando-DRIFTS, tal y como se explicó en el apartado 2.5.1 de la presente memoria.

De modo general, en los espectros obtenidos se han observado bandas de absorción de la misma naturaleza para todos los catalizadores, dentro de las cuales se observan algunas diferencias entre los sistemas. Para facilitar el análisis, en primer lugar se han asignado las bandas encontradas, para seguidamente analizar los resultados en base a la división de tres zonas espectrales características.

La primera zona se extiende desde 3700 a 2800 cm⁻¹ (Figura 3.17), donde principalmente aparecen aquellas bandas de absorción relacionadas con especies hidroxilo: en esta región se puede apreciar la aparición de bandas agudas a altos números de onda, relacionadas con especies hidroxilos mono-, bi- y tri-coordinadas, generalmente, a centros de Ce⁴⁺ (122,123).

Profundizando en los resultados obtenidos en esta región, sobre 3711 cm⁻¹ aparece una pequeña banda (no mostrada) relacionada con hidroxilos mono-coordinados, así como una banda débil en torno a 3588 cm⁻¹ asociada a especies hidroxilo tri-coordinadas. Por otro lado, el empleo de sistemas basados en CeO₂ con áreas específicas elevadas, en los cuales es más factible la presencia de defectos y vacantes de oxígeno superficiales, da lugar a la aparición de

dos bandas agudas relacionadas con especies hidroxilos bi-coordinadas. En este sentido, sobre 3650 cm⁻¹ aparece una banda aguda atribuida a especies hidroxilo doblemente coordinadas con centros Ce⁴⁺ saturados. Mientras que, sobre 3629 cm⁻¹ aparece otra banda que ha sido asignada también a especies hidroxilo bicoordinadas con iones Ce⁴⁺ insaturados, es decir centros de Ce⁴⁺ con vacantes de oxígeno próximas^(122,123). Asimismo, junto a éstas aparecen hombros situados a 3657 y 3641 cm⁻¹, que del mismo modo han sido atribuidos a especies hidroxilos bi-coordinadas en centros de Ce saturados e insaturados, respectivamente. La diferencia en el número de onda parece estar relacionada con uniones con centros de cerio en un estado de oxidación diferente, implicando una organización superficial o sub-superficial distinta^(122,124,125).

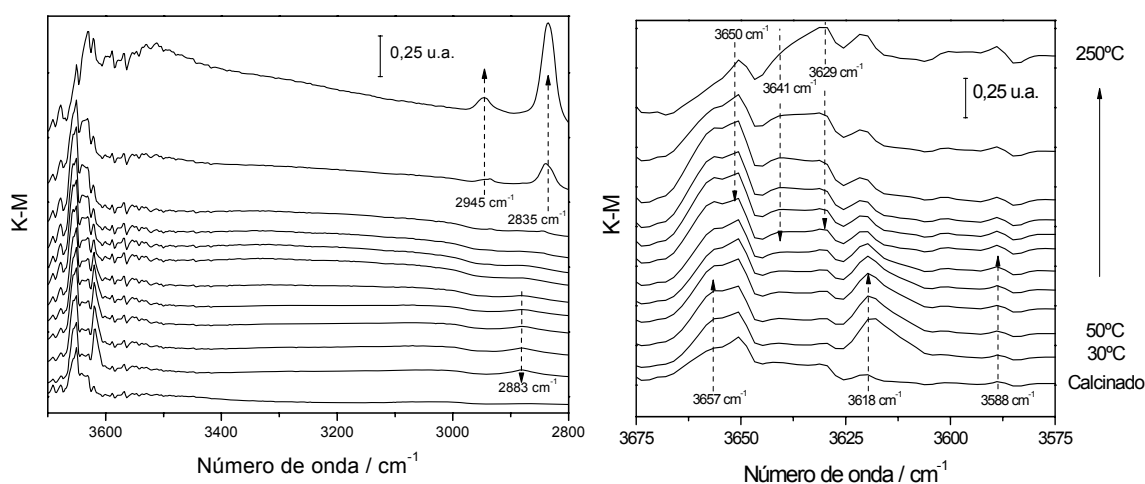


Figura 3.17. Evolución de espectros DRIFTS para el sistema 1Cu en la zona asociada principalmente con vibraciones características de especies hidroxilo situada entre 3700-2800 cm⁻¹ en condiciones de CO-PROX. Gráfico izquierdo: Intervalo completo. Gráfico derecho: Intervalo desde 3675 a 3575 cm⁻¹.

Por otro lado, y dentro de la misma región, se comprueba el crecimiento de una banda ancha situada entre 3000-3600 cm⁻¹ a medida que aumenta la temperatura, que ha sido relacionada con la presencia de enlaces de puente de hidrógeno afectando a los enlaces O-H^(59,122). Además se han observado bandas relacionadas con especies carbonato, como son las situadas a 3618 y 2883 cm⁻¹, asociadas a vibraciones del enlace O-H correspondiente a especies de carbonatos hidrogenados y vibración de combinación de carbonatos bidentados,

respectivamente ^(38,81,,126). También cabe mencionar la aparición a alta temperatura de dos bandas situadas a 2949 y 2835 cm⁻¹, asociadas con la aparición de especies formiato ^(127,128).

La segunda zona se sitúa entre 2400-1800 cm⁻¹, en la cual aparecen las bandas de absorción características de especies carbonilo. Cabe destacar que la frecuencia a la que aparecen los carbonilos puede utilizarse para identificar estados de oxidación y la naturaleza estructural de los centros de adsorción ^(129,130,131). En esta zona se comprueba la aparición de una banda principal centrada en torno a 2110 cm⁻¹ (Gráfico izquierdo, Figura 3.18); que ha sido atribuida a especies carbonilo adsorbidos sobre Cu⁺ en base a trabajos previos realizados por el grupo ^(23,59,132).

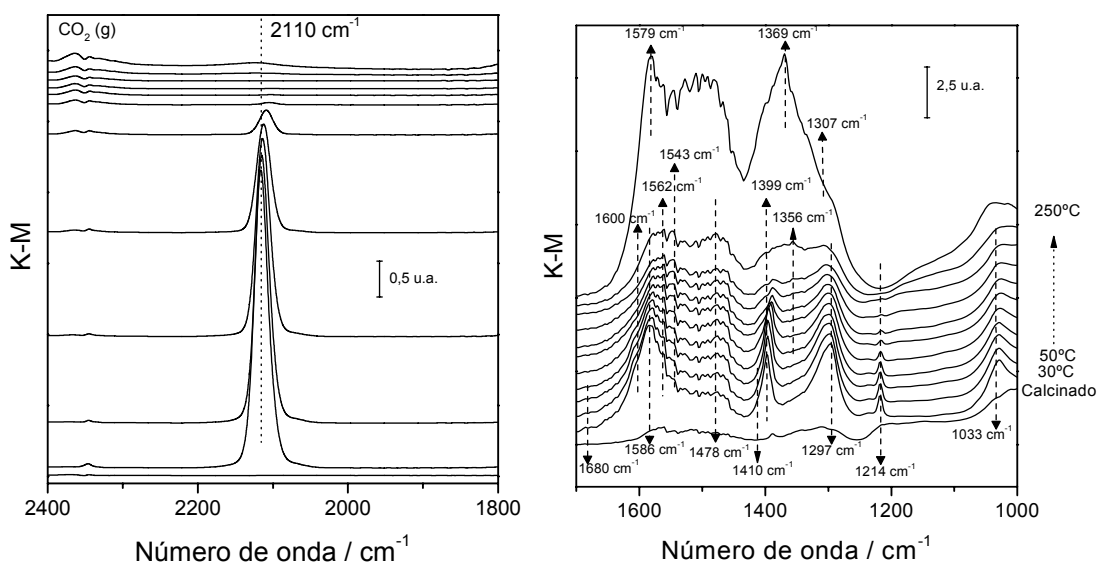


Figura 3.18. Evolución de espectros DRIFTS para el sistema 1Cu en condiciones CO-PROX. Gráfico izquierdo: zona espectral característica de especies carbonilo (intervalo: 2400-1800cm⁻¹). Gráfico derecho: zona espectral característica de especies carbonato (intervalo: 1700-1000 cm⁻¹).

Generalmente, las bandas de carbonilos que aparecen a números de onda inferiores a 2115 cm⁻¹ son atribuidas a carbonilos adsorbidos sobre partículas de Cu⁰, donde las variaciones en el número de onda vienen relacionadas con cambios en la naturaleza de las caras del Cu⁰ expuesto ⁽¹²⁹⁾. No obstante, para el caso de sistemas catalíticos en presencia de interacciones

metal-soporte, se pueden producir desplazamientos en los números de onda a los que aparecen las bandas de absorción, en comparación con metales u óxidos metálicos no soportados ^(130,133). Además, la fuerza relativa de los enlaces entre CO y cobre en las correspondientes especies carbonilo es mayor cuando el centro de adsorción es Cu⁺ que para Cu⁰ y Cu²⁺ ⁽¹³¹⁾. Teniendo en cuenta que en los sistemas estudiados la banda carbonilo permanece incluso por encima de 100° C cuando se somete al catalizador a un calentamiento en inerte tras un pulso de CO (según análisis presentado en la Figura 3.19), y que se trata de sistemas en los que se puede establecer una interacción metal-soporte, se puede concluir que las especies de Cu asociadas en la adsorción de CO presentan un estado de oxidación +1. Hay que tener en cuenta que, bajo condiciones similares, cabe esperar que los carbonilos adsorbidos sobre Cu⁰ o Cu²⁺ desaparecieran rápidamente incluso a 30 °C.

En base a lo mencionado anteriormente, los centros de adsorción serán estados Cu⁺ que deben estar situados en posiciones interfaciales donde existen fuertes interacciones entre cobre y soporte ^(133,134). Esto explica el importante desplazamiento en el número de onda observado para dicho carbonilo, en relación a lo observado para otros carbonilos de este tipo ^(129,130,131). Además, en ningún caso se ha detectado Cu⁰ en los experimentos realizados por XPS (apartado 3.3.2). Por otro lado, teniendo en cuenta que el cobre está totalmente oxidado en las muestras inicialmente calcinadas, cabe esperar que dicho carbonilo se produzca tras un proceso de reducción parcial de los correspondientes cobres interfaciales.

También cabe destacar para todos los casos, que se ha observado una banda prácticamente simétrica para este tipo de carbonilos, sólo afectada por un ligero desplazamiento a menores números de onda con el aumento de temperatura. Por estos motivos, parece que no existen contribuciones de otros carbonilos de cobre o cerio (carbonilos de Ce⁴⁺ (2156-2177) ⁽¹²⁷⁾ y carbonilos de Ce³⁺ a 2126 cm⁻¹ y números de onda superiores ⁽¹²⁵⁾) a la banda observada. Por otra parte, también se observa en esta zona espectral la banda característica de CO_{2(g)} en torno a 2350 cm⁻¹, la cual aumenta con la temperatura de acuerdo con la actividad de oxidación de CO observada mediante espectrometría de masas, que será expuesta más adelante ⁽²⁶⁾.

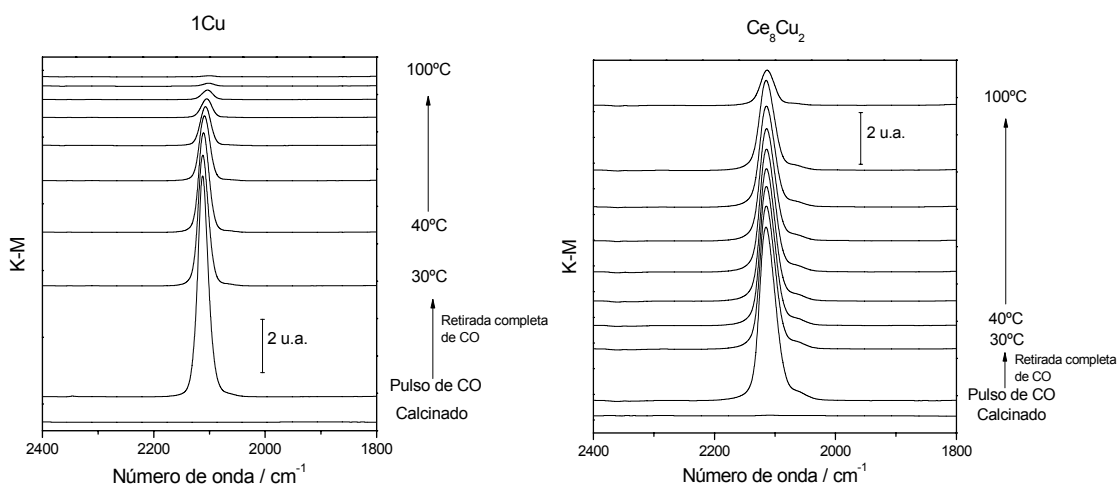


Figura 3.19. Ensayo en He tras pulso de CO y retirada completa de CO residual (seguimiento por espectrometría de masas), subida de temperatura desde 30 a 100°C en una rampa de 10°C/min. Para los catalizadores 1Cu y Ce₈Cu₂.

Por último, la tercera zona espectral, mostrada en el gráfico derecho de la Figura 3.18, se sitúa entre 1700-1000 cm⁻¹ y es característica de la aparición de especies carbonato. Las bandas situadas en torno a 1586, 1297, 1033 y 854 cm⁻¹ (esta última no se muestra) han sido relacionadas con carbonatos bidentados (la combinación de las dos primeras da lugar a la banda a 2883 cm⁻¹ anteriormente mencionada) ⁽¹²⁷⁾. En esta región aparecen también bandas de absorción a 1478 y 1356 cm⁻¹, atribuidas a las vibraciones simétrica y antisimétrica, respectivamente, de grupos carbonato polidentados. Por otra parte, en torno a 1680 cm⁻¹, se observa la aparición de una banda débil a bajas temperaturas, la cual ha sido relacionada, junto a la aparición de un hombro en torno a 1410 cm⁻¹, con la formación de carbonatos puente ^(59,127). La aparición del hombro a 1600 cm⁻¹ junto a las bandas que aparecen a 1214 y 1399 cm⁻¹ han sido asignadas a carbonatos hidrogenados, probablemente provenientes de la interacción entre CO y grupos hidroxilo mono-coordinados (3711 cm⁻¹) ^(125,135,136). Por último, dentro de esta zona pero a altas temperaturas; se observan bandas en torno a 1579 y 1369, junto a un hombro a 1307 cm⁻¹, que han sido relacionadas con especies formiato, ⁽¹²⁸⁾ en correlación con la observación paralela de las bandas a 2949 y 2835 cm⁻¹, anteriormente mencionadas.

En base a esta asignación de bandas, a continuación se procede a analizar en profundidad las diferencias entre los catalizadores estudiados, así como los procesos que pueden estar teniendo lugar en la superficie de los mismos durante la reacción CO-PROX.

En la primera zona espectral, la aparición de bandas, correspondientes a centros hidroxilo bicoordinados con Ce⁴⁺, durante todo el ensayo; podría indicar la interacción del cerio con el hidrógeno para dar especies hidroxilo asociadas a vacantes de oxígeno⁽¹²²⁾. Estas especies se reoxidarían con el oxígeno gaseoso suministrado en la mezcla o a partir del transporte de aniones oxígeno de la red desde capas subsuperficiales⁽³³⁾. En este sentido, el mayor aumento relativo de dichas bandas a lo largo del proceso podría ser indicativo de una mayor reactividad del hidrógeno.

Además, se ha seguido la evolución de la banda asignada a especies hidroxilos bicoordinados a centros Ce⁴⁺ saturados en condiciones de reacción (Figura 3.20). Se observa que dicha banda no evoluciona para el caso concreto del CeO₂ puro durante el proceso, acorde con la baja interacción que muestra el CeO₂ hacia H₂ y CO bajo estas condiciones de reacción, que justifica su baja actividad para el proceso^(73,137). Por otro lado, todos los sistemas presentan en general un incremento de dicha banda, en el transcurso de la reacción. Este aumento es más acusado al aumentar la carga en cobre de los sistemas, lo cual, junto con un aumento a intermedias y altas temperaturas en las bandas asignadas a centros de Ce⁴⁺ insaturados, como se comprueba en la Figura 3.17, sugiere una mayor interacción con el H₂. Estos resultados están de acuerdo con la menor selectividad a CO₂ observada en los catalizadores al aumentar la carga en cobre (apartado 3.3.1).

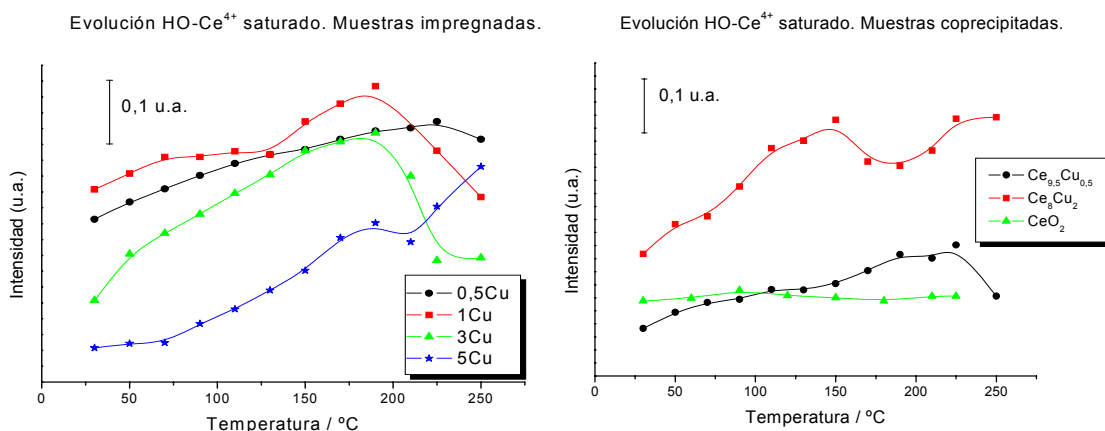


Figura 3.20. Evolución de la intensidad de la banda correspondiente a vibraciones de especies OH bicoordinadas con centros Ce⁴⁺ saturados a lo largo de ensayos CO-PROX. Gráfico izquierdo: Sistemas impregnados. Gráfico derecho: Sistemas coprecipitados y CeO₂.

Con respecto a la segunda zona espectral, en la Figura 3.21 se ha representado la evolución de la intensidad de la banda de carbonilo de Cu⁺ para todos los catalizadores junto con la conversión de CO obtenida en los ensayos. Se han observado diferencias significativas en cuanto a la intensidad según el catalizador empleado. Además, se puede apreciar una correlación directa entre dicha intensidad (considerando sobre todo los datos iniciales menos afectados por efectos térmicos o cambios en la presión parcial de CO como consecuencia de la propia reacción) y la actividad catalítica para oxidación de CO de cada muestra. Teniendo en cuenta que los sistemas parten de una situación inicial en la que todo el cobre está oxidado, de acuerdo con los resultados de caracterización, la relación entre la intensidad de la banda carbonilo con la conversión obtenida de CO pone de manifiesto que la actividad para oxidar CO está relacionada con la actividad redox del sistema, más concretamente, con la capacidad de cada catalizador para generar estados reducidos de cobre (Cu⁺) en condiciones de reacción. Considerando que, según trabajos previos dicha actividad está relacionada con las interacciones presentes entre especies dispersas de CuO y el soporte CeO₂^(38,59), y de acuerdo con lo expuesto hasta el momento, se puede concluir que la actividad de oxidación de CO está fundamentalmente promovida por la presencia de interfases CuO-CeO₂ activas, como se corroborará también más adelante durante el análisis mediante Operando-XANES.

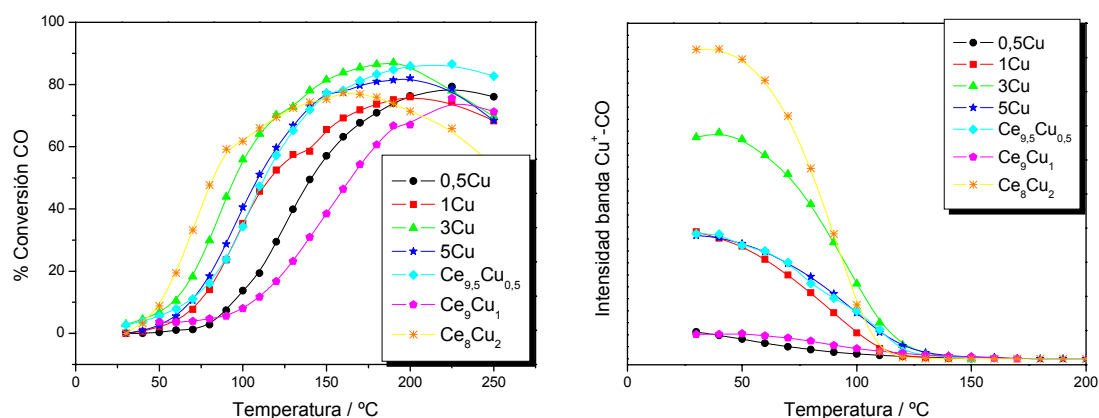


Figura 3.21. Gráfico izquierdo: % Conversión de CO a CO₂, mediante la cuantificación de las señales $m/e=28$ (CO, corregida) y comprobación de conversión a CO₂ por la señal $m/e=44$ (CO₂) seguidas por espectrometría de masas durante la reacción CO-H₂-O₂. Gráfico derecho: Evolución durante la reacción CO-H₂-O₂ de la intensidad de la banda asignada al carbonilo de Cu⁺.

Por otro lado, cabe mencionar las diferencias que se presentan respecto a los ensayos de actividad catalítica mostrados en la Figura 3.11. Estas diferencias han sido atribuidas a varios factores. Por una parte, los ensayos en la celda DRIFTS no presentan unas condiciones óptimas para la determinación de la actividad catalítica debido fundamentalmente a las limitadas condiciones fluidodinámicas y al diferente tamaño de partícula utilizado. Además, debe tenerse en cuenta que los espectros DRIFTS y los datos de espectrometría de masas realizados durante estos experimentos Operando fueron tomados en condiciones estacionarias cuando la reacción alcanzaba el equilibrio respecto al tiempo y la temperatura (ver apartado Experimental). No obstante, el seguimiento de los gases mediante espectrometría de masas con el tiempo muestra máximos de conversión en el momento de alcanzarse la temperatura de medida; produciéndose tras éstos, una cierta bajada y estabilización final de la conversión (a modo de ejemplo se presenta la Figura 3.22). Dicho efecto, tanto en la subida de conversión como en el tiempo necesario de estabilización, es más acusado para los sistemas impregnados con alta carga en cobre y sistemas coprecipitados. Esta desactivación, que también ha sido más acusada al aumentar la temperatura podría estar relacionada con la competencia entre las oxidaciones de H₂ y CO, según se analizó anteriormente. También cabe mencionar que la mejor actividad para la oxidación de ambos agentes reductores (H₂ y CO) por parte de los sistemas coprecipitados (ver apartado 3.3) podría ser causa de que el efecto mencionado se produzca de forma más acusada en estos sistemas.

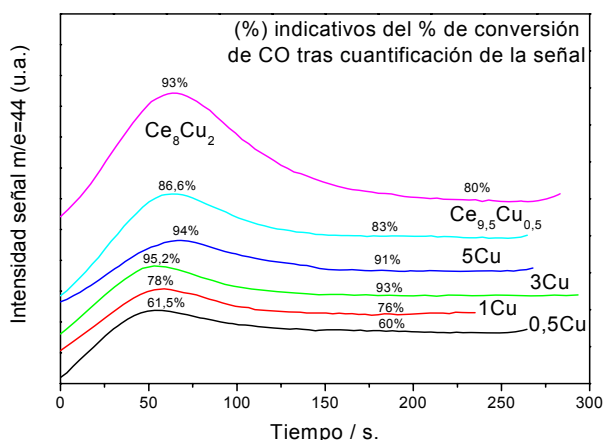


Figura 3.22. Seguimiento de estabilización de la señal $m/e=44$ (CO_2) respecto al tiempo para una temperatura de 160°C , para todos los sistemas en condiciones de reacción $\text{CO-H}_2\text{-O}_2$.

Respecto a la tercera zona espectral, en la Figura 3.23 se presentan los resultados para los catalizadores. Destaca la presencia de especies carbonato desde que se pone en contacto el catalizador con la mezcla de reacción, que justifica la existencia del proceso de reducción anteriormente mencionado. Cabe destacar que la formación de carbonatos no se observa para el CeO_2 puro hasta mayores temperaturas. Este hecho sugiere que la presencia de CuO en contacto con el soporte y la correspondiente sinergia para el proceso reductivo favorecen la formación de especies carbonato ⁽⁵⁹⁾. En este sentido, se pueden comprobar diferencias en función de la carga en cobre introducida y del método de síntesis empleado.

Por un lado, la disminución de la carga en cobre en los sistemas impregnados parece promover la formación de las especies carbonato, observándose bandas de mayor intensidad. La disminución de la carga en cobre favorece la presencia de una mayor superficie expuesta del soporte sobre la que se estabilizan estas especies carbonato (considerando la presencia de bandas similares en el CeO_2 puro). En todo caso, la comparación con CeO_2 indica que las especies altamente dispersas de CuO en contacto con CeO_2 , a las que se ha atribuido una alta capacidad para generar estados reducidos de cobre Cu^+ , promueven la formación de especies carbonato asociados a dicho proceso reductivo.

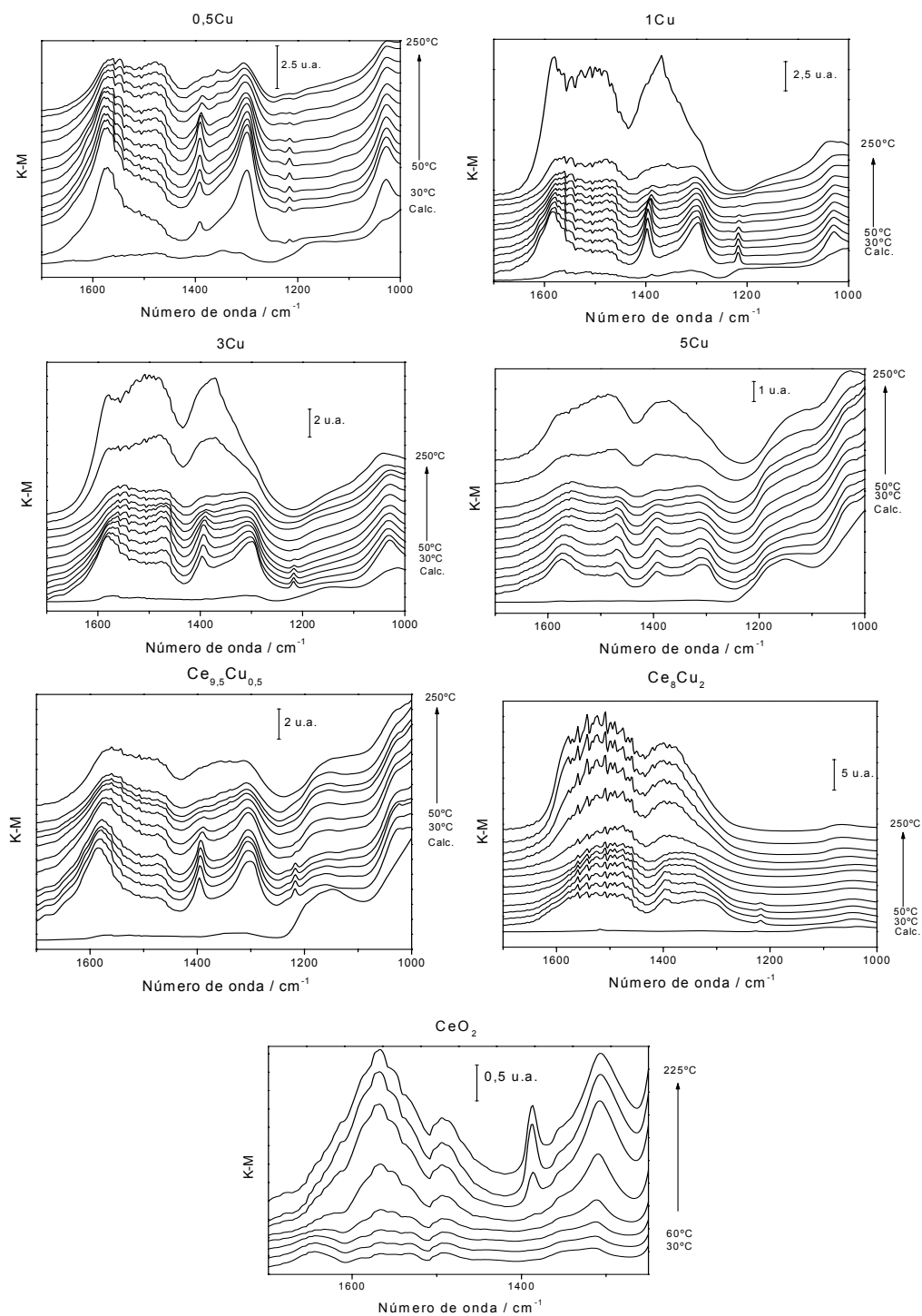


Figura 3.23. Espectros DRIFTS a lo largo del proceso CO-PROX para todos los catalizadores y CeO₂ en la zona característica de especies carbonato.

No obstante, los sistemas coprecipitados muestran un efecto contrario. Un aumento de la carga en cobre parece generar mayor cantidad de especies carbonato, en base a la intensidad de las bandas correspondientes. Al preparar los sistemas coprecipitados, la introducción de una parte del cobre en la red del CeO₂ da lugar a la formación de una solución sólida del tipo Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}. Sin embargo, si se supera la máxima cantidad de Cu para formar este óxido mixto, el catalizador segrega una parte del cobre en la forma de especies CuO altamente dispersas sobre la superficie de un soporte Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}⁽⁸¹⁾. Por tanto, parece ser que los contactos de CuO disperso con CeO₂ o Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}, es decir, las especies presentes en la interfase, son las que actúan como promotores para la formación de especies carbonato al tomar contacto con CO y/o generar CO₂.

En este sentido, cabe mencionar que dentro de la bibliografía científica se ha propuesto, para el caso del CeO₂, que el CO parece oxidarse a especies carbonato por interacción con las especies oxígeno superficiales; hecho demostrado mediante marcaje isotópico con ¹³CO⁽¹²⁷⁾. De este modo, el efecto promotor en presencia de especies dispersas de CuO en contacto con CeO₂ o Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} pone de manifiesto nuevamente la sinergia con el soporte para la promoción de las propiedades redox del sistema.

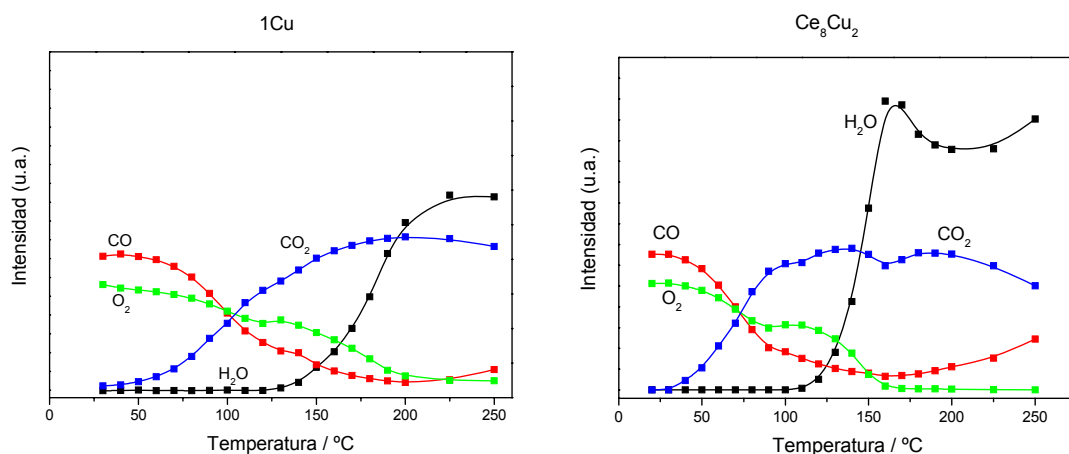


Figura 3.24. Evolución de los gases en condiciones de reacción CO-H₂-O₂ mediante espectrometría de masas para los catalizadores 1Cu (izquierda) y Ce₈Cu₂ (derecha); seguimiento de las relaciones m/e: 32=O₂, 18=H₂O, 44=CO₂ y 28(corregida)=CO.

Además, se ha comprobado para todos los sistemas que desde el inicio de la reacción a temperatura ambiente (ejemplo en Figura 3.24) se produce conversión de CO a CO₂ y por tanto la generación de los correspondientes carbonatos podría estar también relacionada con la quimisorción del correspondiente CO₂ sobre los sitios del soporte. Nótese que en este caso el cambio redox estaría relacionado con la extracción del oxígeno de la interfase por parte del CO ya que la quimisorción de CO₂ se produciría en principio por interacción con los oxígenos expuestos sin cambios en las correspondientes cargas formales.

Para finalizar el análisis, a alta temperatura se observó la aparición de bandas asignadas a vibraciones de especies formiato. La formación de dichas especies ha sido relacionada con una pequeña contribución de la reacción de desplazamiento del gas de agua ⁽¹³⁸⁾. Además, trabajos previos han mostrado que la formación de especies formiato sobre CeO₂ necesita que la superficie de dicho sistema se encuentre hidroxilada y/o parcialmente reducida. Esto favorece la reacción del CO con los grupos hidroxilos que da lugar a la aparición de dichas especies, incluso a temperatura ambiente ⁽¹²⁸⁾. De acuerdo con lo mencionado, la aparición de bandas correspondiente a vibraciones de especies formiato a alta temperatura parece indicar una hidroxilación y reducción parcial de la superficie. De acuerdo con esto, se comprueba el incremento de la banda ancha situada entre 3600-3000 cm⁻¹ (relacionada con vibraciones O-H) y la aparición de una banda ancha situada a 2127 cm⁻¹, asignada a transiciones electrónicas propias de Ce³⁺ ^(125,139) (Figura 3.25). Esta reducción podría estar involucrada en la desactivación de los sistemas a alta temperatura por transformación del estado sólido ⁽³³⁾.

A modo de resumen, la actividad para oxidar CO está relacionada con la actividad redox, en este caso, con la capacidad para generar estados reducidos de cobre (Cu⁺) en las condiciones CO-PROX. Esto se atribuye fundamentalmente a la presencia de interfases CuO-CeO₂ activas. Además, la presencia de especies carbonato ha sido detectada desde el inicio de la reacción y parece estar promovida por la reactividad de dichas interfases.

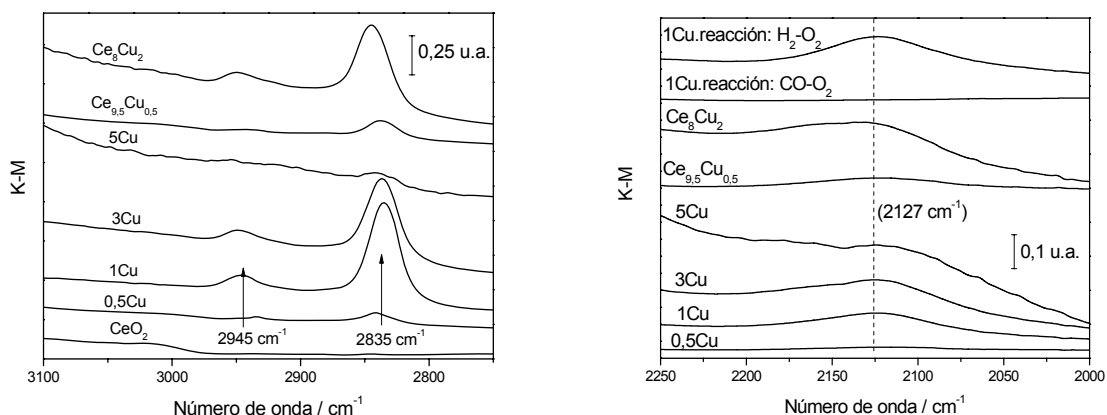


Figura 3.25. Gráfico izquierdo: Aparición de las bandas a 2945 y 2835 cm⁻¹, asignadas a especies formiato en diferentes sistemas. Gráfico derecho: Aparición de una banda a 2127 cm⁻¹, asignada a modos vibracionales propios de Ce³⁺. Todos los espectros han sido registrados en condiciones CO-PROX. Excepto las reacciones en H₂-O₂ (50% H₂-1,25%O₂) y CO-O₂ (1%CO-1,25%O₂) (% en volumen), balances en He, indicadas. Espectros a 250°C.

3.4.2 Ensayos Operando-DRIFTS bajo condiciones de reacción incluyendo CO₂ y H₂O para el sistema 1Cu

Con objeto de dilucidar los procesos superficiales que tienen lugar durante el proceso CO-PROX al incluir CO₂ o H₂O, componentes presentes en mezclas reales^(30,32), se han realizado ensayos Operando-DRIFTS en condiciones de reacción incluyendo dichos compuestos, obteniendo los resultados que se muestran a continuación. Se pretende, de este modo, analizar los motivos que pueden llevar a la disminución en la conversión de CO y en la selectividad a CO₂ que se observaron en los estudios de actividad catalítica (Figura 3.16).

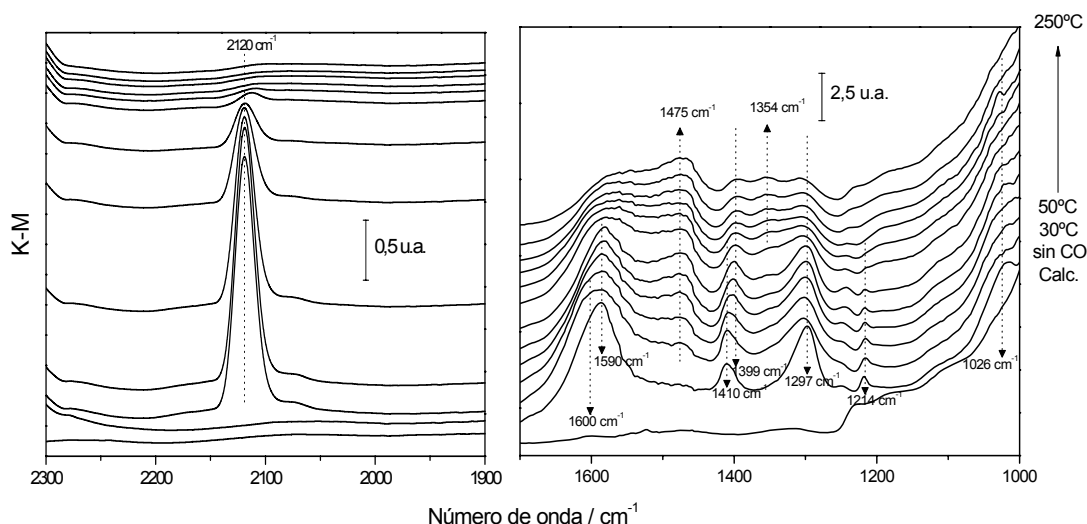


Figura 3.26. Evolución de espectros DRIFTS para el catalizador 1Cu bajo condiciones de reacción CO-PROX incluyendo CO₂ en las zonas espectrales más relevantes, situadas entre 2300-1900 cm⁻¹ y 1700-1000 cm⁻¹. Primer espectro tras calcinado en condiciones de reacción sin CO.

En primer lugar, se muestran en la Figura 3.26 las regiones espectrales características para especies carbonilos y carbonatos para la reacción en presencia de CO₂. La zona espectral situada entre 1700-1000 cm⁻¹, relativa a las especies carbonato; muestra cómo la introducción de CO₂ sin CO, genera también especies carbonato, destacando la aparición de las bandas de absorción a 1590, 1297 y 1026 cm⁻¹, relacionadas con especies de carbonatos bidentados; bandas a 1600, 1399 y 1214 cm⁻¹, asignadas a carbonatos hidrogenados; así como a 1475 y 1354 cm⁻¹ relativas a especies carbonato polidentado ^(125,136). Las pequeñas variaciones observadas en la posición de estas bandas, respecto a las encontradas anteriormente, se ha atribuido a la adsorción del CO₂ en diferentes centros, más o menos alejados de la zona interfacial activa ⁽¹²⁷⁾. Estas mismas bandas han sido detectadas en condiciones de reacción con CO y CO₂, destacando su aparición desde el inicio.

Por otro lado, la zona espectral situada entre 2300-1900 cm⁻¹ ha sido acortada para centrar la banda carbonilo y no presentar la banda referente a CO₂, debido a su elevada intensidad. Se

observa que dicha banda está centrada en torno a 2120 cm⁻¹, que en base a los factores expuestos en el apartado anterior, parece pertenecer también a un carbonilo de Cu⁺.

Estudios de la bibliografía científica han mostrado para el CeO₂, diferencias significativas en la posición de carbonilos de Ce⁴⁺; asignadas a mayor o menor saturación de dicho centro. De este modo, se asignan carbonilos en centros Ce⁴⁺ saturados a una banda situada en torno a 2177 cm⁻¹, y carbonilos de Ce⁴⁺ en posiciones insaturadas (menos uniones a iones oxígeno), a otra banda en torno a 2156 cm⁻¹ ⁽¹²⁷⁾. Además, en base a lo expuesto anteriormente respecto a la relación existente entre las entidades CuO altamente dispersas en contacto con CeO₂, y la formación del carbonilo detectado en el transcurso de la reacción, se sugiere que el desplazamiento de esta banda carbonilo en presencia de CO₂ podría estar relacionado con la adsorción de CO en centros de Cu⁺ saturados, o más probablemente, con centros de Cu⁺ en interacción con centros de cerio saturados en su coordinación.

En este sentido, la banda de carbonilo detectada en reacciones en ausencia de CO₂; en torno a 2110 cm⁻¹, podría relacionarse con centros más insaturados, de acuerdo con los estudios que han dado lugar a los mecanismos propuestos para esta reacción en la literatura científica ^(33,54,62). En estos trabajos, se pone de manifiesto la insaturación y reducción parcial de los centros activos producida inicialmente por la interacción y oxidación de CO; centros a los que seguidamente vuelve a unirse CO para continuar con el proceso que da lugar a su oxidación. En apoyo a esto, espectros realizados bajo diferentes mezclas incluyendo CO y/u O₂ en este sistema (1Cu) ponen de manifiesto cómo la incorporación de O₂ a la mezcla desplaza la banda de carbonilo a mayor número de onda (a una misma temperatura de reacción de 30°C). Esto parece indicar que la incorporación de O₂ reoxida parcialmente los centros activos, provocando un leve desplazamiento de la banda de carbonilo debido a la interacción de CO con centros parcialmente más saturados (Figura 3.27).

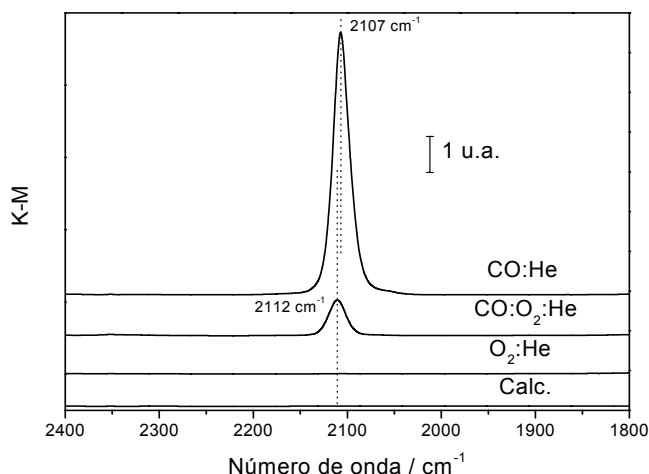


Figura 3.27. Espectros mediante DRIFTS bajo diferentes mezclas gaseosas tomados a 30°C para el sistema 1Cu en las mismas condiciones que los ensayos bajo mezcla total de reacción. CO:He=1%v/v CO; CO:O₂:He=1%v/v CO:1,25%v/v O₂; O₂:He=1,25%v/v O₂; balances en He.

Teniendo en cuenta lo mencionado, la adsorción de CO₂ en forma de especies carbonato parece tener lugar en los centros activos interfaciales o zonas vecinales, lo que impediría en cierto grado el transcurso del proceso redox que involucra la interacción y oxidación del CO en centros parcialmente reducidos que implican la presencia tanto de Cu⁺ como de vacantes de oxígeno. Este hecho provocaría una disminución en la actividad de oxidación de CO tal y como se comprueba en la Figura 3.28. Estos resultados están de acuerdo con un trabajo previo donde se expone que la introducción de CO₂ al generar especies carbonato disminuiría la movilidad de los iones oxígeno superficiales⁽⁵⁷⁾.

Por otro lado, la incorporación de CO₂ en la reacción parece afectar en menor grado a la oxidación de H₂ que a la oxidación de CO, como puede apreciarse en la Figura 3.28. Parece, por tanto, que la oxidación del hidrógeno no estaría limitada a la zona de la interfase.

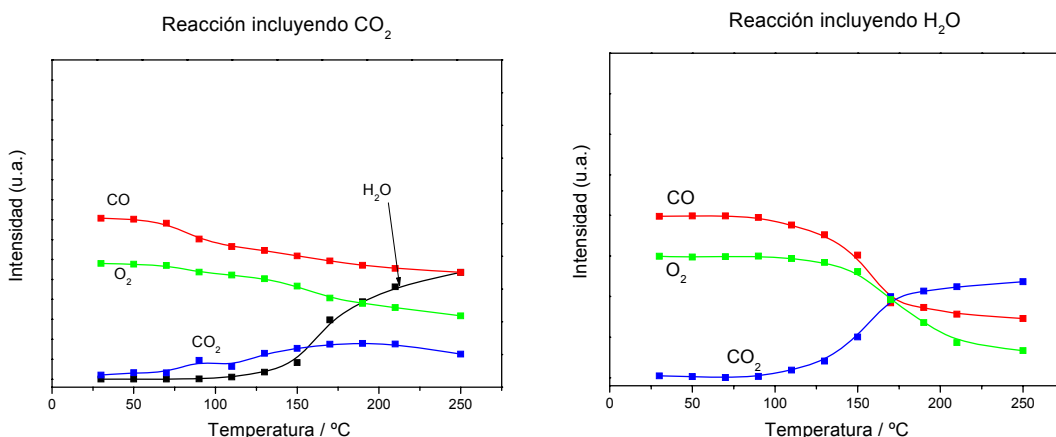


Figura 3.28. Evolución de los gases en condiciones de reacción para el sistema 1Cu. Seguimiento mediante espectrometría de masas. Gráfico izquierdo: reacción bajo mezcla CO-PROX incluyendo CO₂; gráfico derecho: reacción bajo mezcla CO-PROX incluyendo H₂O. Seguimiento de las relaciones m/e: 32=O₂, 18=H₂O, 44=CO₂ (restando el valor de la señal inicial sin reacción para la reacción que incluye CO₂) y 28(corregida)=CO.

A continuación, se exponen los resultados más relevantes al realizar los experimentos Operando-DRIFT en presencia de H₂O. En la Figura 3.29 se muestran las tres zonas más relevantes de los espectros obtenidos. La región espectral situada entre 3700-2800 cm⁻¹ muestra la aparición, desde el inicio, de una banda ancha muy intensa centrada en torno a 3317 cm⁻¹, atribuida a vibraciones de especies hidroxilo ^(59,122), indicando una importante hidratación superficial desde el comienzo de la reacción. También aparecen dos bandas de absorción atribuibles a especies formiato (2935 y 2845 cm⁻¹), cuya débil intensidad, se ha asociado con la presencia de superficies hidratadas en sistemas de CeO₂ ⁽¹²⁸⁾.

Por otro lado, en la zona espectral situada entre 2400-1800 cm⁻¹, aparece una banda centrada en torno a 2110 cm⁻¹ atribuida al carbonilo de Cu⁺, la cual, debido a su baja intensidad, se encuentra solapada con una de las ramas correspondientes a CO_(g) centrada en torno a 2143 cm⁻¹ ⁽¹²⁷⁾. No obstante, la posición de la banda carbonilo a 2110 cm⁻¹ parece indicar que la presencia de agua, por medio de la generación de grupos hidroxilo, dificulta los procesos redox en la interfase, siendo este efecto el principal responsable de la importante desactivación observada para la oxidación de CO (Figura 3.28). La disminución de dichos

grupos hidroxilo (sobre todo por encima de 100 °C) favorece la actividad interfacial y hace que aumente apreciablemente la actividad por encima de esa temperatura.

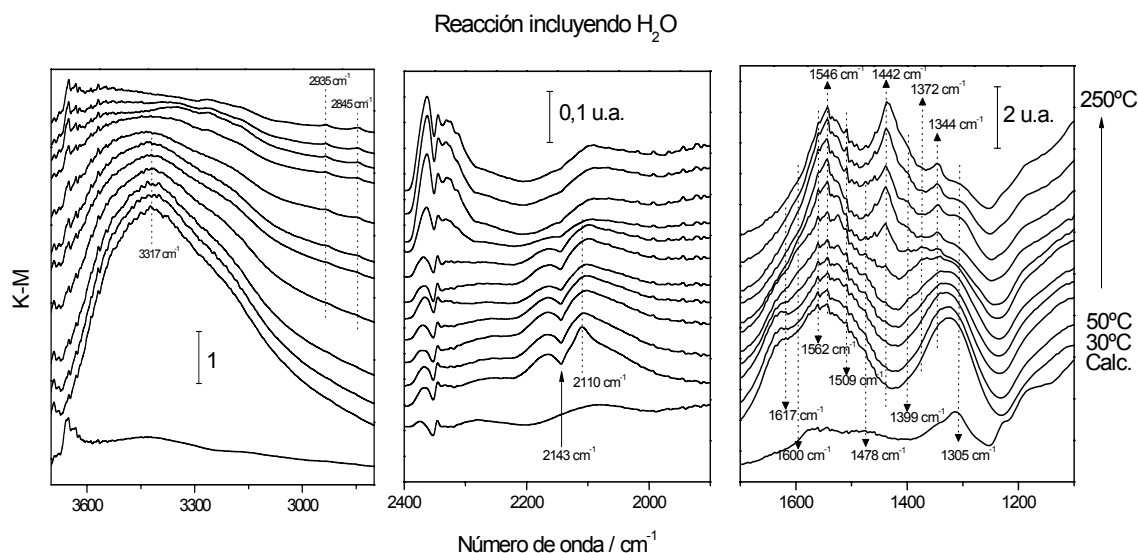


Figura 3.29. Evolución de espectros DRIFTS para el catalizador 1Cu bajo condiciones de reacción con H₂O, en las zonas espectrales más relevantes, situadas entre 3700-2800 cm⁻¹, 2400-1800 cm⁻¹ y 1700-1100 cm⁻¹.

Respecto a la zona espectral situada entre 1700-1100 cm⁻¹, se comprueba la aparición de bandas que han sido previamente asignadas. Es el caso de bandas correspondientes a vibraciones de especies carbonato bidentado, (1562 y 1286 cm⁻¹, esta última parece solapada con una banda ancha situada en torno a 1350 cm⁻¹); carbonatos hidrogenados, (1600 y 1399 cm⁻¹), y bandas asignadas a especies carboxilato, (1546, 1509 y 1306 cm⁻¹)⁽¹²⁷⁾. También aparecen bandas a 1617 y en torno a 1391 cm⁻¹, que han sido asignadas a especies bicarbonato^(125,136). Además, a alta temperatura aparecen bandas a 1442 y 1344 cm⁻¹ atribuidas a vibraciones de especies carbonato unidentados. En este sentido, la aparición de este tipo de carbonatos tiene lugar al producirse un aumento considerable en el proceso de oxidación de CO, atribuido a la disminución de hidroxilos en las zonas interfaciales CuO-CeO₂ como consecuencia de la desorción de los mismos en forma de agua. Dicha interfase actúa como promotora de la formación de especies carbonato, tal y como se ha comentado con

anterioridad, lo que daría lugar a la formación de las especies carboxilato y carbonatos unidentados, más estables térmicamente bajo estas condiciones, de acuerdo también con la estabilidad térmica reportada en la bibliografía científica para este tipo de especies en CeO₂ (127).

A modo de resumen, parece ser que el CO₂ interacciona directamente con los centros activos de la interfase CuO-CeO₂, inhibiendo parcialmente los procesos redox mediante los cuales parece regirse la oxidación preferencial de CO en este tipo de sistemas (33,54,62). Esto provoca una disminución en la oxidación de CO mientras que la oxidación de H₂ se ve considerablemente menos afectada.

Por otro lado, la presencia de H₂O disminuye apreciablemente los procesos redox interfaciales aparentemente mediante la generación de hidroxilos en esas zonas. La desorción de dichos hidroxilos favorece el comienzo de la oxidación catalítica. Aunque no se puede descartar que parte de los efectos observados sean debidos al cubrimiento por agua fisisorbida (sobre todo considerando que la reacción comienza a una temperatura próxima a 100 °C), la ausencia de bandas intensas debidas a ésta y la comparación de intensidades de carbonilo de Cu⁺ en presencia y ausencia de agua apuntan a un efecto principal de los grupos hidroxilo más que a un efecto estérico por la presencia de agua adsorbida.

3.4.3 *Ensayos Operando-XANES bajo condiciones de reacción*

Al objeto de completar la información sobre la naturaleza de las especies o sitios activos involucrados en cada una de las dos reacciones de oxidación competitivas, oxidación de CO e H₂, presentes en estos procesos, se han llevado a cabo medidas mediante XANES, en condiciones de reacción, para los sistemas con mayor carga en cobre (5Cu y Ce₈Cu₂).

Inicialmente, tal y como se ha expuesto en el apartado 3.4.1, cabe destacar la correlación existente entre la intensidad de la banda asignada a las especies carbonilo de Cu⁺ y la actividad catalítica de los sistemas (Figura 3.21). Ésta parece directamente relacionada con las propiedades redox de la interfase, formada por entidades de CuO altamente dispersas y en contacto con el soporte (38,81,88). Dicha correlación puede ser mejor entendida en base a estudios realizados para las propiedades redox de este tipo de catalizadores bajo CO/O₂, y considerando el mecanismo Mars-van Krevelen según el cual parece suceder la oxidación de CO (33,38). En este sentido, la intensidad de la banda de carbonilo de Cu⁺ produce una medida

del potencial de cada catalizador para reducirse, bajo el par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, al interaccionar el CO con estas entidades de CuO altamente disperso. Por tanto, el nivel de reducción logrado en cada caso, parece estar relacionado con la cantidad de sitios activos disponibles en cada caso.

De este modo, y para completar el análisis de los resultados obtenidos mediante Operando-DRIFTS han sido examinados los espectros XANES obtenidos bajo condiciones de reacción, empleando el análisis de los componentes principales^(140,141); midiendo el borde K del Cu y el borde L_{III} del Ce. La evolución de los espectros obtenidos bajo condiciones de reacción para ambos catalizadores y las especies detectadas a lo largo de cada evolución se muestran en la Figura 3.30 y Figura 3.31.

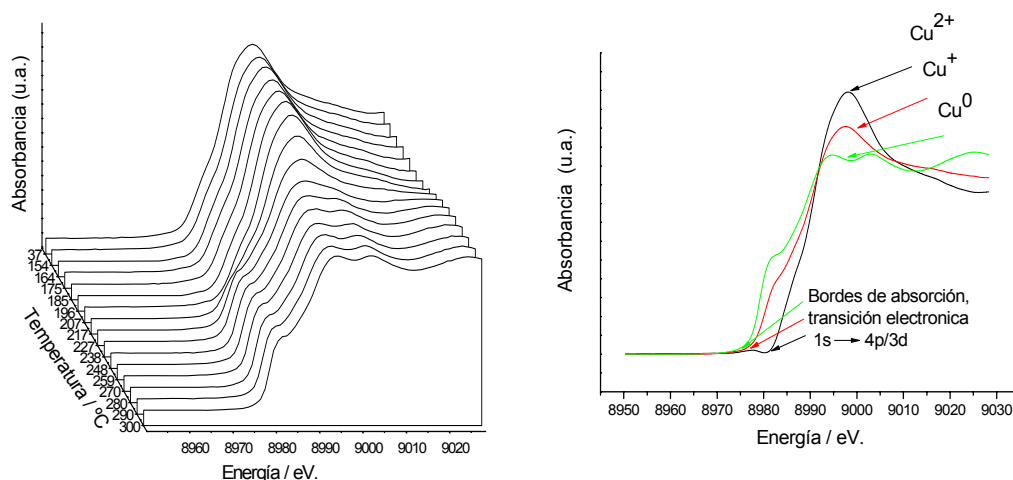


Figura 3.30. Gráfico izquierdo: Evolución de espectros XANES más relevantes para el sistema Ce_8Cu_2 en condiciones de reacción. Gráfico derecho: Espectros de las especies detectadas.

El análisis de los espectros medidos en el borde K del Cu ha dado lugar a la detección de tres especies distintas en los dos catalizadores. La primera especie ha mostrado una geometría similar a la encontrada en CuO, aunque muestra algunas particularidades que han sido atribuidas a la interacción con el soporte^(30,38,86), por lo que se ha asignado al estado químico Cu^{2+} . Esta componente predomina a bajas temperaturas de reacción.

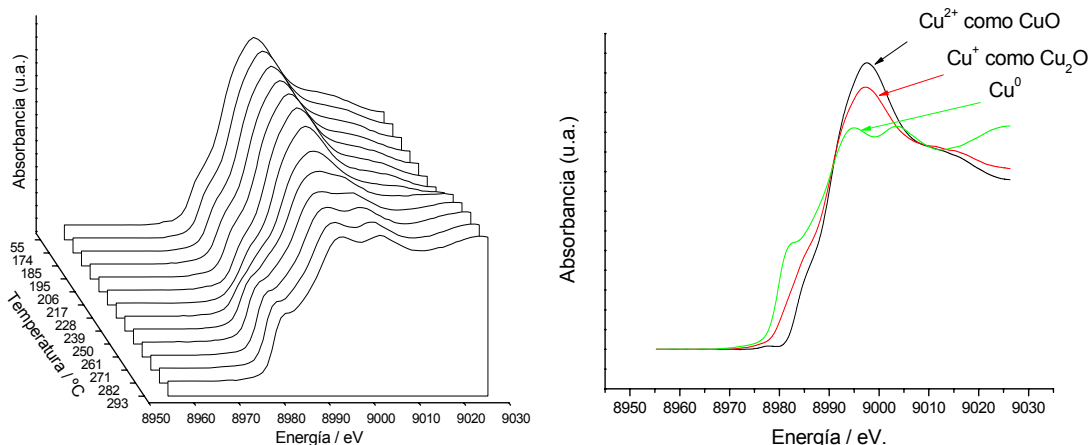


Figura 3.31. Gráfico izquierdo: Evolución de espectros XANES más relevantes para el sistema 5Cu en condiciones de reacción. Gráfico derecho: Espectros de las especies detectadas en el sistema 5Cu.

En base a la comparación con el Cu⁰ usado como referencia; fue asignada a Cu⁰ una especie predominante en la etapa final de los ensayos. También fue detectada una especie intermedia durante el análisis de los espectros; la cual, sobre la base de la posición del borde de absorción debido a la transición electrónica 1s→4p/3d, se atribuye a Cu⁺ ⁽⁸⁶⁾.

De este modo, el análisis conjunto de los componentes principales, en base a las especies de Cu detectadas en el transcurso de la reacción, y la evolución de los gases involucrados en la misma, ha dado lugar a los gráficos presentados en la Figura 3.32. En base a estos resultados, se diferencian tres zonas en función de las variaciones observadas en cuanto a las reacciones involucradas en el proceso CO-PROX.

La primera región, situada a baja temperatura, implica básicamente la oxidación de CO, de acuerdo con los resultados mostrados para los ensayos DRIFTS y los ensayos de actividad catalítica. Los bajos niveles de reducción observados indican que los estados reducidos de cobre evidenciados mediante los ensayos DRIFTS, a baja temperatura, deben corresponder a una cantidad relativamente baja de cobre. Por tanto, esta mínima reducción puede estar relacionada exclusivamente con los sitios interfaciales, en estrecha interacción con el soporte; los cuales presentan la más alta actividad redox ⁽²⁴⁾. La segunda zona se ha situado a

temperaturas intermedias, donde se puede observar una correlación entre el inicio de la oxidación de H₂ y el inicio de la reducción masiva hacia Cu⁺. Esta correlación muestra cómo las especies Cu⁺ están involucradas en la oxidación de hidrógeno, de acuerdo también con la alta actividad mostrada por los óxidos de cobre parcialmente reducidos frente al hidrógeno⁽¹²⁰⁾. Por tanto, se pone de manifiesto una diferencia importante entre las oxidaciones de CO e H₂, y de acuerdo también con los resultados de DRIFTS en presencia de CO₂: la oxidación de hidrógeno no está restringida a la zona de la interfase, como parece ser el caso de la oxidación de CO, y tiene lugar cuando la reducción es propagada a zonas del óxido de cobre no estrictamente en contacto con el soporte.

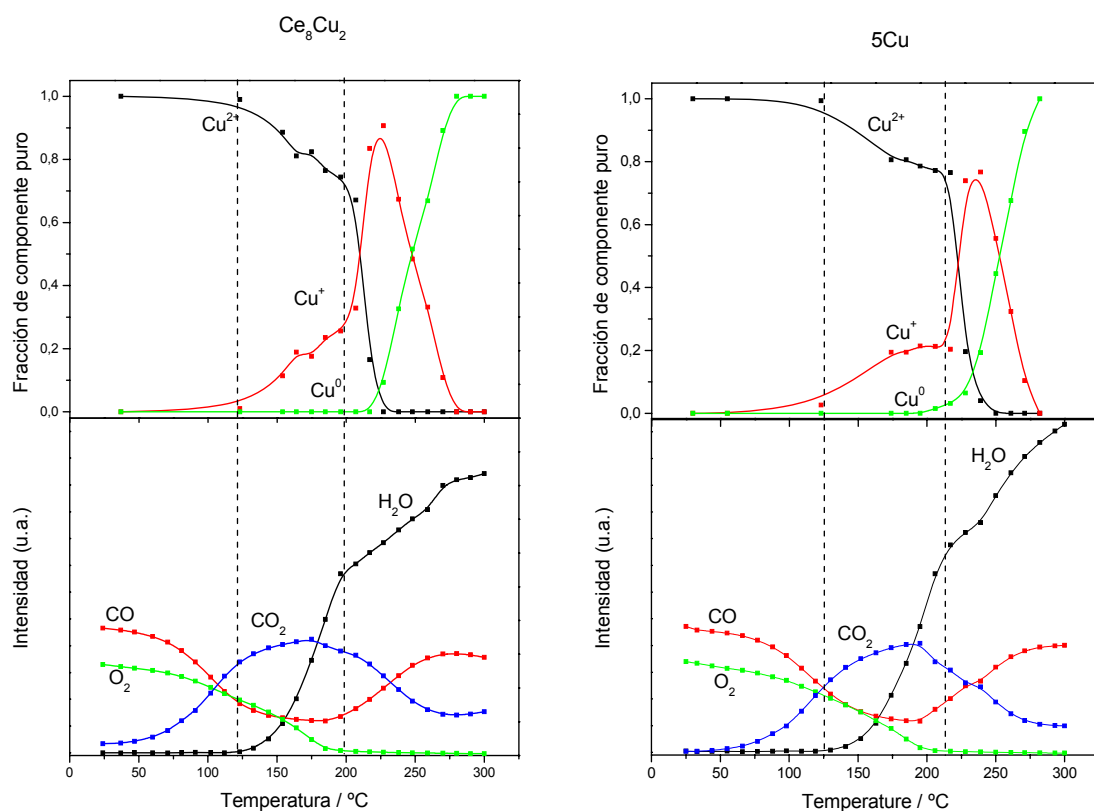


Figura 3.32. Seguimiento conjunto de la evolución de especies medidas en el borde K del Cu (parte superior) y gases involucrados (parte inferior) en el transcurso de la reacción. Sistemas especificados encima de cada gráfico. Evolución de gases mediante el seguimiento de las relaciones m/e: 32=O₂, 18=H₂O, 44=CO₂ y 28(corregida)=CO, por espectrometría de masas.

Respecto a esto, la oxidación de H₂ podría ser más dependiente de las propiedades específicas de las nanopartículas de CuO dispersas, como es su tamaño y forma, como se ha apuntado también en un trabajo previo ⁽⁵⁹⁾. En cambio, las propiedades para oxidación de CO parecen gobernadas por las características específicas de los contactos entre el CuO y el soporte, es decir, las propiedades de la interfase ⁽³⁸⁾.

En la tercera zona, situada a mayor temperatura; se comprueba cómo la reacción de oxidación de H₂ disminuye, en coincidencia con un agudo incremento de la contribución de Cu⁺. Esto podría estar relacionado con la formación de Cu₂O menos activo y/o con una presinterización del cobre antes de la generación de Cu⁰ ⁽¹¹⁹⁾, detectada a temperaturas más elevadas.

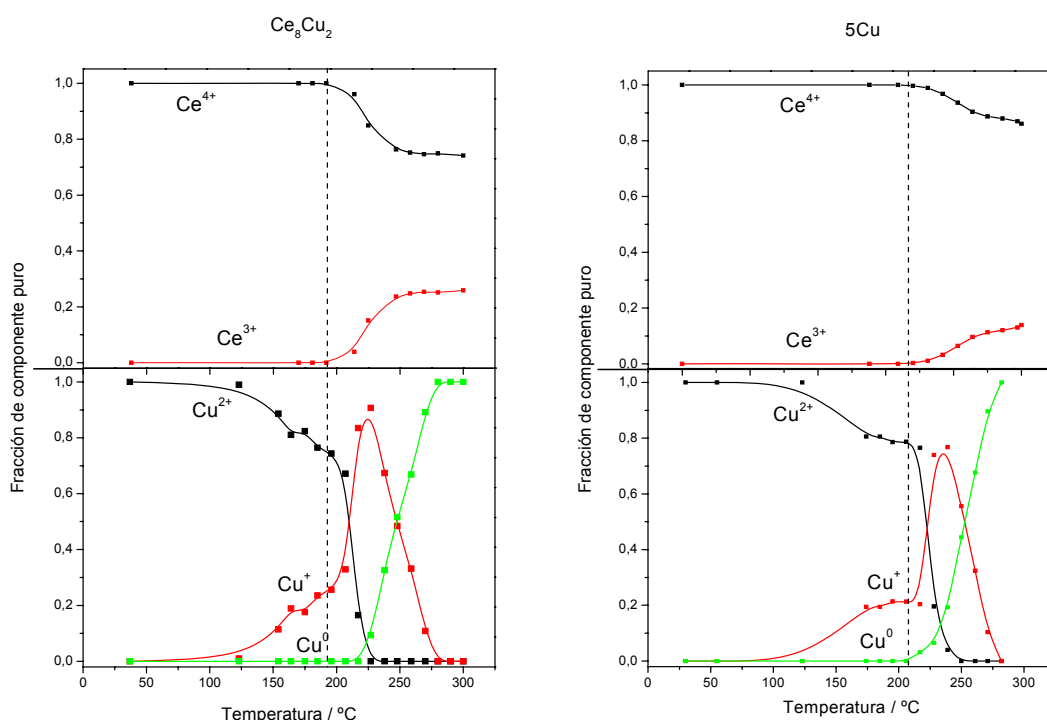


Figura 3.33. Seguimiento de la evolución de especies medidas en el borde L_{III} del Ce (parte superior) y borde K del Cu (parte inferior) en el transcurso de la reacción. Sistemas especificados encima de cada gráfico.

Además, y acorde con el análisis para las componentes principales del cerio, Figura 3.33, también se muestra la relación entre la aparición de Ce³⁺ junto al incremento agudo de la contribución de Cu⁺ y la disminución en la reacción de oxidación de H₂. Cabe destacar que la reducción de Cu y Ce se produce de forma más acusada en el sistema coprecipitado, probablemente debido a las más alta actividad redox que presentan este tipo de sistemas desde el inicio de la reacción, cuyo soporte parece estar formado por una solución sólida Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ} ^(35,57,81). En todo caso, la sinterización del cobre producida por los procesos de reducción puede contribuir a las desactivaciones observadas en este tipo de sistemas cuando se mantiene bajo la mezcla reactante a una temperatura relativamente alta, según se presentó en un apartado anterior.

Por otro lado, y con objeto de complementar el análisis de las especies involucradas en la desactivación de este tipo de sistemas en presencia de CO₂ y H₂O, se han llevado a cabo ensayos bajo las mismas condiciones de operación, incluyendo dichos compuestos en la mezcla inicial. Los resultados obtenidos para Ce₈Cu₂ se muestran en la Figura 3.34.

Al igual que en los casos expuestos anteriormente, se puede realizar la división del proceso CO-PROX en tres zonas. Dentro de la reacción en la que se incluye CO₂, gráfico derecho de la Figura 3.34; la primera zona, correspondiente a la oxidación exclusiva de CO, muestra una ausencia de reducción similar a la observada para la reacción en ausencia de CO₂. Sin embargo, el consumo de oxígeno observado por la señal del espectrómetro de masas es menor poniendo de manifiesto la desactivación de la oxidación de CO. De este modo, aún reduciéndose la pequeña parte del cobre correspondiente a la interfase tal y como se ha observado mediante DRIFTS, la actividad se ve inhibida por la presencia de CO₂, el cual podría interactuar con los centros activos, en buen acuerdo con los citados resultados DRIFTS.

En la segunda zona del proceso se comprueba (en comparación con el seguimiento para la reacción sin CO₂) una propagación similar (sólo ligeramente menos intensa) de la reducción a Cu⁺. De hecho, el comienzo de la reducción masiva del cobre aparece sólo ligeramente desplazado a mayor temperatura. Igualmente, en la tercera zona se comprueba nuevamente una rápida propagación de la reducción que da lugar a los mismos efectos comentados para la reacción en ausencia de CO₂. Estos datos soportan la hipótesis anteriormente mencionada y que concuerda en términos generales con los datos de actividad catalítica de que la presencia de CO₂ afecta fundamentalmente a los sitios de interfase y se ve reflejada en una desactivación

considerablemente superior de la oxidación de CO, afectando en mucha menor medida a la oxidación de H₂. Esto se ve reflejado en la disminución apreciable de selectividad para oxidación de CO detectada en los ensayos catalíticos.

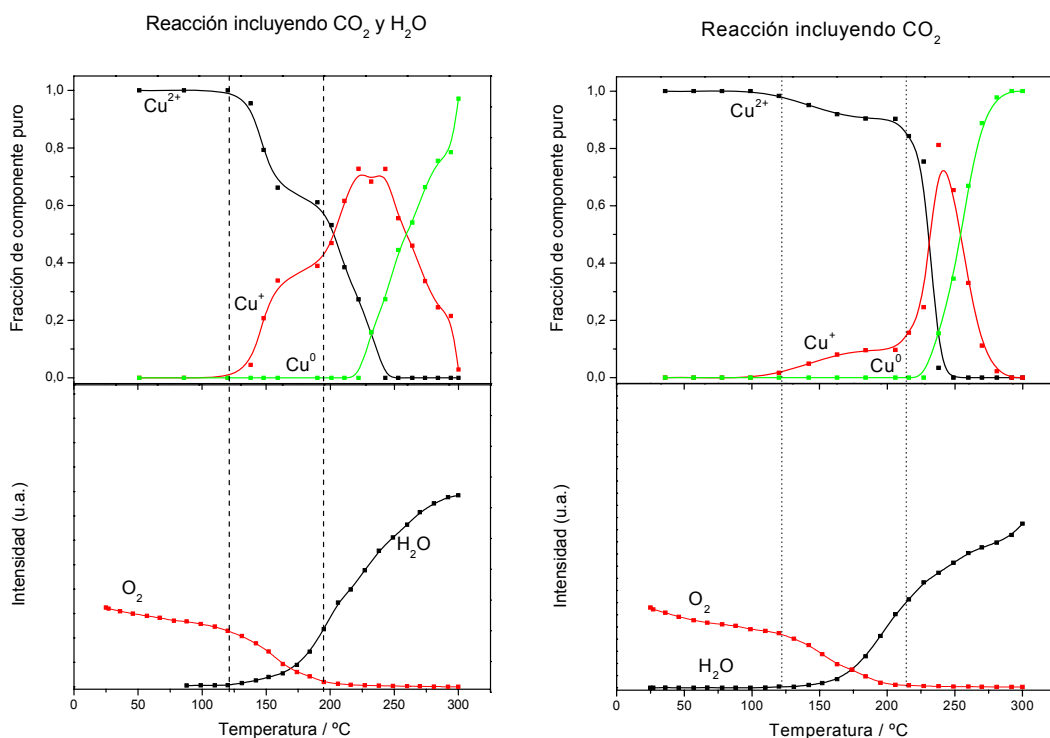


Figura 3.34. Seguimiento conjunto de la evolución de especies medidas en el borde K del Cu (parte superior) y gases involucrados (parte inferior) en el transcurso de las reacciones en condiciones CO-PROX incluyendo CO₂ y H₂O (gráfico izquierdo) o sólo CO₂ (gráfico derecho). Evolución de gases mediante el seguimiento de las relaciones m/e: 32=O₂, 18=H₂O (tras eliminar señal inicial sin reacción), por espectrometría de masas.

Por otro lado, los efectos observados en la reacción con CO₂ y H₂O son similares a los detectados en ausencia de H₂O aunque hay algún pequeño cambio relacionado con un pequeño retraso en el comienzo de la reducción masiva del cobre (tanto a Cu⁺ como a Cu⁰) así como ciertas diferencias durante dicho proceso de reducción, que no parecen afectar en gran medida a la evolución de H₂O observada. En todo caso, la zona inicial muestra una menor evolución de O₂, en comparación con el experimento en ausencia de CO₂ y H₂O, relacionada

con las modificaciones producidas en los sitios interfaciales activos, de acuerdo con el análisis mediante DRIFTS descrito anteriormente.

Finalmente se muestran en la Figura 3.35, a modo de comparación, los resultados obtenidos en condiciones de reacción CO-H₂-O₂ para los sistemas CeO₂ y CuO nanoestructurados de referencia obtenidos por el método de microemulsiones inversas. Se comprueba, acorde con resultados mostrados en la bibliografía científica ^(62,137,142,143), que ambos componentes por separado, CuO y CeO₂, presentan una actividad muy inferior a la mostrada por los sistemas objeto de estudio. De esta forma, se pone nuevamente de manifiesto el papel fundamental que juega en este tipo de sistemas, tanto la alta dispersión del CuO, como su interacción con el soporte (CeO₂ o Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}) en la actividad catalítica ante el proceso CO-PROX.

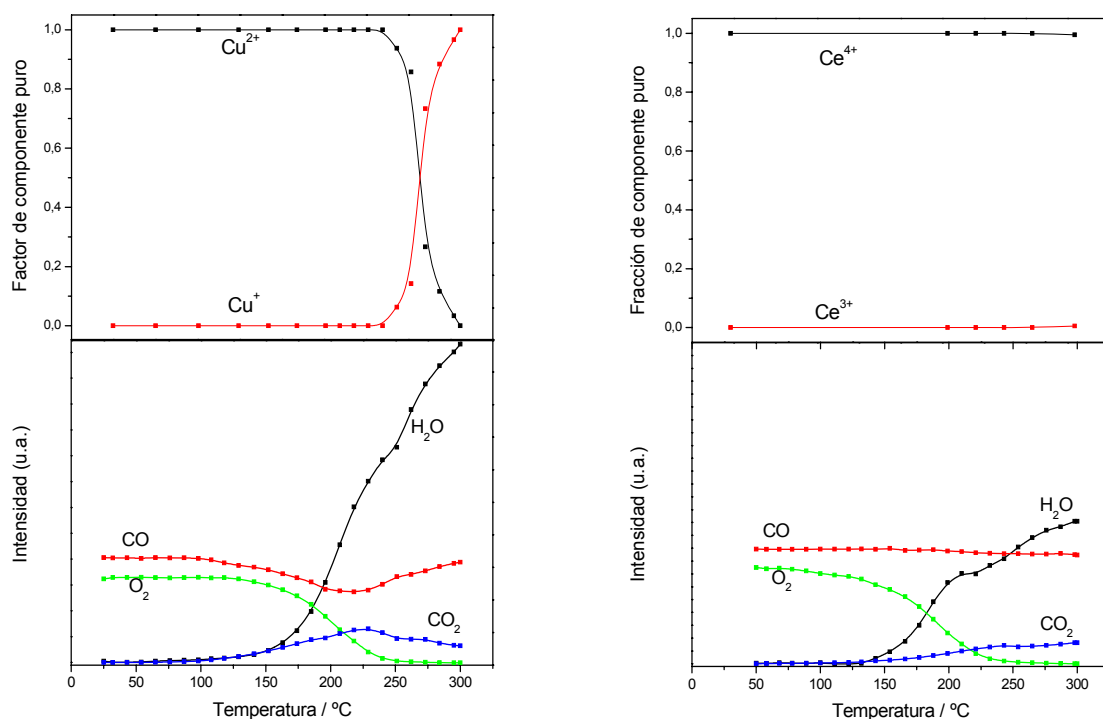


Figura 3.35. Seguimiento conjunto de la evolución de especies medidas en el borde K del Cu (parte superior) y gases involucrados (parte inferior) en el transcurso de la reacción en mezcla CO-PROX H₂-CO-O₂. Gráfico izquierdo: Evoluciones para CuO; gráfico derecho: Evoluciones para CeO₂. Evolución de gases mediante el seguimiento de las relaciones m/e: 32=O₂, 18=H₂O, 44=CO₂ y 28(corregida)=CO por espectrometría de masas.

3.5 Conclusiones

Se han preparado catalizadores nanoestructurados basados en óxido de cobre y óxido de cerio y se han aplicado en el proceso CO-PROX para purificación de H₂ procedente de reformado de hidrocarburos. Los métodos de síntesis empleados fueron: impregnación del precursor de Cu sobre CeO₂ nanoestructurado y coprecipitación de los precursores de Cu y Ce mediante microemulsiones inversas. Se obtuvieron catalizadores con cargas comprendidas entre el 0,5 y el 8,1% p/p en Cu, en forma de cobre totalmente oxidado, que han mostrado diferencias significativas en sus propiedades estructurales y actividad catalítica en el proceso CO-PROX según el método de síntesis empleado y la cantidad de Cu.

Los catalizadores preparados mediante impregnación presentan el cobre principalmente en forma de entidades de CuO, altamente dispersas sobre la superficie del CeO₂; mientras que una parte de este CuO se segrega, en forma de partículas grandes de CuO, en las muestras con mayor carga en cobre. Sin embargo, en los catalizadores coprecipitados, el cobre parece estar tanto en la superficie como dentro de la fase fluorita del CeO₂, actuando por tanto realmente como soporte un óxido mixto Ce_{1-x}Cu_xO_{2-δ}.

En general, se ha observado una correlación cualitativa entre la actividad de los catalizadores frente a los agentes reductores CO e H₂ y el comportamiento redox de los sistemas en su interacción con dichos compuestos de forma individual. Esto sugiere que la actuación de los catalizadores transcurre mediante un mecanismo redox en el que CO y H₂ compiten por los oxígenos del catalizador. Cabe destacar que la presencia de CO tiene un efecto promotor en la oxidación de H₂ en este tipo de sistemas.

Las diferencias observadas en la actividad de los catalizadores en el proceso CO-PROX ha resultado depender de la configuración de los componentes específicos presentes en cada sistema, la cual depende del método de preparación y de la carga en cobre empleada.

De este modo, las muestras preparadas mediante coprecipitación presentan una mayor actividad ante la oxidación de CO e H₂, que resulta como balance en catalizadores más activos pero menos selectivos dentro del proceso CO-PROX. En este sentido, una dispersión relativamente más alta del CuO y diferencias en la naturaleza del soporte, en el que la formación de vacantes de oxígeno podría estar favorecida en presencia de óxidos mixtos de

Cu-Ce, se proponen como los aspectos más relevantes para explicar los comportamientos catalíticos observados.

Los resultados obtenidos mediante ensayos Operando-DRIFTS y Operando-XANES permiten analizar las entidades/especies y/o fenómenos involucrados en las reacciones de oxidación de CO y H₂, que tienen lugar bajo condiciones CO-PROX. Éstos han mostrado que la oxidación de CO tiene lugar en posiciones interfaciales de las entidades de CuO altamente dispersas; estableciendo una correlación entre la actividad y el nivel de reducción alcanzado en dichas entidades. Por otro lado, la oxidación de H₂ se produce inmediatamente después del comienzo de una reducción masiva a Cu⁺, indicando que las especies activas para este proceso deben estar principalmente relacionadas con nanopartículas de CuO dispersas y parcialmente reducidas, jugando aparentemente un papel menor los contactos con el soporte. En un último paso a alta temperatura, se observa la sinterización del cobre y formación de Cu⁰ puede contribuir a una desactivación parcial del catalizador.

La presencia de CO₂ y/o H₂O en la mezcla de reacción produce una cierta desactivación del proceso CO-PROX. En este sentido, el CO₂ parece interactuar directamente en la interfase entre las entidades de Cu y soporte del catalizador, mediante la formación de especies carbonato quimisorbidas en el soporte, inhibiendo parcialmente los procesos redox mediante los que el CO reduce al cobre interfacial. Por otro lado, el efecto de la presencia de H₂O parece de una naturaleza similar, en ese caso mediante la formación de grupos hidroxilo en los sitios activos de interfase. En cualquiera de los casos, la mayor modificación producida en los sitios interfaciales, en comparación con sitios de las nanopartículas de CuO menos afectados por la interacción con el soporte, justifica que la principal reacción afectada por estas moléculas sea la oxidación de CO.

3.6 Bibliografía

1. A. T. Bell. *"Catalyst Design, Process and Perspectives"*. Edited by L. L. Hegedus et. al. Wiley, New York. (1987).
2. S. A. Stevenson, J. A. Dumesic, R. T. K. Baker, E. Ruckenstein. *"Metal-Support Interactions in Catalysis, Sintering, and Redispersion"*. Van Nostrand Reinhold Company Inc. (1987).
3. H. L. Tuller, P. K. Moon. *Mater. Sci. Engl. B.* 1, (1988), 171.
4. P. Hagenmuller, W. Van Gool. *"Solid Electrolytes."* Academia Press, New York. (1978).
5. G. Rienacker. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 259, (1949), 280.
6. G. Rienacker, Y. Wu. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 315, (1962), 121.
7. G. Rienacker, M. Birckenstaedt. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 262, (1950), 81.
8. B. M. Claudel, G. G. Brau. *J. Catal.* 14, (1969), 322.
9. K. I. Choi, M. A. Vannice. *J. Catal.* 131, (1991), 22.
10. W. Liu, A. F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. B.* 4, (1994), 167.
11. A. Tschöpe, J. Y. Ying. *Nanostructured. Mater.* 6(5-8), (1995), 1005.
12. W. Liu, A. F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Chem. Eng. Sci.* 49 (24A), (1994), 4871.
13. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153, (1995), 304.
14. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153, (1995), 317.
15. J. Y. Ying, A. Tschöpe, D. Levin. *Nanoestruc. Mater.* 6, (1995), 237.
16. A. Tschöpe, J. Y. Ying, Y. M. Chiang. *Mater. Sci. Eng.* A204, (1995), 267.
17. A. Tschöpe, W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Y. Ying. *J. Catal.* 157, (1995), 42.
18. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar. *Catal. Lett.* 73(1), (2001), 33.
19. T. J. Huang, T. C. Yu, S. H. Chang. *Appl. Catal.* 52, (1989), 157.
20. T. J. Huang, T. C. Yu. *Appl. Catal.* 72, (1991), 275.
21. J. Y. Ying, A. Tschöpe. *Chem. Eng. J.* 64, (1996), 225.
22. M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, X. M. Zheng. *Appl. Catal. A.* 162, (1997), 121.
23. A. Martínez-Arias, R. Cataluña, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Phys. Chem. B.* 102, (1998), 809.

24. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J. C. Conesa. *J. Catal.* 182, (1999), 367.
25. B. Skårman, L. R. Wallenberg, P. O. Larsson, A. Andersson, J. G. Bovin, S. N. Jacobsen, U. Helmersson. *J. Catal.* 181, (1999), 6.
26. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195, (2000), 207.
27. P. G. Harrison, I. K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb. *Chem. Mater.* 12, (2000), 3715.
28. B. Skårman, T. Nakayama, D. Grandjean, R. E. Benfield, E. Olsson, K. Niihara, L. R. Wallenberg. *Chem. Mater.* 14(9), (2002), 3686.
29. B. Skårman, D. Grandjean, R. E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, R. Wallenberg. *J. Catal.* 211, (2002), 119.
30. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, Ch. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H. K. Matralis. *Catal. Today.* 75, (2002), 157.
31. J. B. Wang, S. C. Lin, T. J. Huang. *Appl. Catal. A.* 232, (2002), 107.
32. G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Catal. A.* 244, (2003), 155.
33. G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec. *J. Catal.* 213, (2003), 135.
34. D. H. Kim, J. E. Cha. *Catal. Letters.* 86, (2003), 107.
35. W. Shan, W. Shen, C. Li. *Chem. Mater.* 15, (2003), 4761.
36. G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec. *J. Catal.* 222, (2004), 87.
37. G. Sedmak, S. Hocevar, J. Levec. *Topics Catal.* 30/31, (2004), 445.
38. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Phys. Chem. B.* 108, (2004), 17983.
39. X. Wang, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, J. Y. Kim, J. A. Rodríguez. *J. Phys. Chem. B.* 108, (2004), 13667.
40. C. R. Jung, J. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, H. I. Lee. *Catal Today.* 93-95, (2004), 183.
41. X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen. *Catal. Today.* 93-95, (2004), 191.
42. P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V. V. Satyanarayana, P. Hanikandan, R. S. Senthil Kumaran, H. Sachin, V. N. Shetti. *J. Catal.* 221, (2004), 455.
43. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, H. Jung, H. T. Lee, D. K. Lee, Y. K. Park, Y. W. Rhee. *Appl. Catal. A.* 274, (2004), 25.
44. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, Y. W. Rhee. *J. Power Sources.* 132, (2004), 18.
45. G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H. Matralis. *Appl. Catal. B.* 56, (2005), 87.

-
46. S. Hocevar, U. O. Krasovec, B. Orel, A. S. Arico, H. Kim. *Appl. Catal. B.* 28, (2000), 113.
47. C. Lamonier, A. Ponchel, A. D'Huysser, L. Jalowiecki-Duhamel. *Catal. Today.* 50, (1999), 247.
48. J. Xiaoyuan, L. Guanglie, Z. Renxian, M. Jianxin, C. Yu, Z. Xiaoming. *Appl. Surf. Sci.* 173 (2001) 208.
49. P. Bera, K. R. Priolkar, P. R. Sarode, M. S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, N. P. Lalla. *Chem. Mater.* 14 (2002) 3591.
50. C. M. Bae, J. B. Ko, D. H. Kim. *Catal. Commun.* 6, (2005), 507.
51. X. C. Zheng, S. P. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang, W. P. Huang, S. H. Wu. *Mater. Sci. Eng. C.* 25, (2005), 516.
52. X. C. Zheng, S. H. Wu, S. P. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang, W. P. Huang. *Appl. Catal. A.* 283, (2005), 217.
53. A. Pintar, J. Batista, S. Hocevar. *J. Coll. Int. Sci.* 285, (2005), 218.
54. G. Marbán, A. B. Fuertes. *Appl. Catal. B.* 57, (2005), 43.
55. M. Manzoli, R. Di Monte, F. Boccuzzi, S. Coluccia, J. Kaspar. *Appl. Catal. B.* 61, (2005), 192.
56. S. P. Wang, X. C. Zheng, X. Y. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang, L. H. Yu, W. P. Huang, S. H. Wu. *Catal. Letters.* 105, (2005), 163.
57. F. Mariño, C. Descorme, D. Duprez. *Appl. Catal. B.* 58, (2005), 175.
58. J. W. Park, J. H. Jeong, W. L. Yoon, C. S. Kim, D. K. Lee, Y. K. Park, J. W. Rhee. *Int. J. Hydrogen Energ.* 30, (2005), 209.
59. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera. *J. Power Sources.* 151, (2005), 32.
60. Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Molec. Catal. A.* 255, (2006), 103.
61. H. Zou, X. Dong, W. Lin. *Appl. Surf. Sci.* 253, (2006), 2893.
62. Y. Z. Chen, B. T. Liaw, H. C. Chen. *Int. J. Hydrogen Energ.* 31, (2006), 427.
63. A. N. Il'ichev, A. A. Firsova, V. N. Korchak. *Kinet. Catal.* 47, (2006), 585.
64. G. Avgouropoulos, J. Papavasilius, T. Tabakova, V. Idokierv, T. Ioannides. *Chem. Enginner. J.* 124, (2006), 41.
65. J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *Appl. Catal. B.* 66, (2006), 168.
66. U. R. Pillai, S. Deevi. *Appl. Catal. B.* 65, (2006), 110.
67. H. Chen, H. Zhu, Y. Wu, F. Gao, L. Dong, J. Zhu. *J. Molec. Catal. A.* 255, (2006), 254.
68. C. Y. Shiau, M. W. Ma, C. S. Chuang. *Appl. Catal. A.* 301, (2006), 89.
69. Y. Z. Chen, B. J. Liaw, C. W. Huang. *Appl. Catal. A.* 302, (2006), 168.

-
70. X. Zheng, X. Zhang, Z. Fang, X. Wang, S. Wang, S. Wu. *Catal. Commun.* 7, (2006), 701.
71. Z. Liu, R. Zhou, X. Zheng. *J. Molec. Catal. A.* 267, (2007), 137.
72. M. F. Luo, Y. P. Song, X. Y. Wang, G. Q. Xie, Z. Y. Pu, P. Fang, Y. L. Xie. *Catal. Commun.* 8, (2007), 834.
73. M. F. Luo, Y. P. Song, J. Q. Lu, X. Y. Wang, Z. Y. Pu. *J. Phys. Chem. C.* 111, (2007), 12686.
74. C. R. Jung, A. Kundu, S. W. Nam, M. I. Lee. *Appl. Catal. A.* 331, (2007), 112.
75. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, R. Frattini, S. Polizzi, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. *Appl. Catal. B.* 72, (2007), 149.
76. F. Mariño, G. Boranetti, M. Laborde, N. Bion, A. Le Valant, F. Epron, D. Duprez. *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, (2008), 1345.
77. D. M. Lyons, K. M. Ryan, M. A. Morris. *J. Mater. Chem.* 12, (2002), 1204.
78. A. Gómez-Cortés, Y. Márquez, J. Arenas-Alatorre, G. Díaz. *Catal. Today.* 133-135, (2008), 743.
79. E. Moretti, M. Lenarda, L. Storaro, A. Talon, T. Montanari, G. Busca, E. Rodríguez-Castellon, A. Jiménez-López, M. Turco, G. Bagnasco, R. Frattini. *Appl. Catal. A.* 335, (2008), 46.
80. G. Águila, F. Gracia, P. Araya. *Appl. Catal. A.* 343, (2008), 16.
81. D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez y A. Martínez-Arías; *J. Phys. Chem. C.* 111, (2007), 11026.
82. H.J. Whitfield, D. Roman, A.R. Palmer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, (1966), 2817.
83. J. Zhang, X. Ju; Z. Y. Wu; T. Liu; T. K. Hu; Y. N. Xie; Z. L. Zhang; *Chem. Mater.* 13, (2001), 4192.
84. N.E. Brese, M. O'Keeffe, B.L. Ramakrishna, R.B. von Dreele; *J. Solid State Chem.*, 89, (1990), 184.
85. S. Asbrink, A. Waskawska. *J. Phys.: Condens. Matter.* 3, (1991), 8173.
86. X. Wang; J. A. Rodríguez; J. C. Hanson; D. Gamarra; A. Martínez-Arias; M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19595.
87. X. D. Zhou, W. Huebner. *Appl. Phys. Lett.* 79, (2001), 3512.
88. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera; *J. Phys. Chem. B.* 108, (2004), 17983.
89. M. D. Hernández-Alonso, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, J.M. Coronado, J.C. Conesa, J. Soria, M. Fernández-García; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, (2004), 3524.

-
90. M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez; *Chem. Rev.* 104, (2004), 4063.
91. X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, J. A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez García. *J. Chem. Phys.* 121, (2004), 5434.
- 92 X. Wang, J.C. Hanson, J. A. Rodríguez, C. Belver, M. Fernández-García. *J. Chem. Phys.* 122, (2005), 154711.
93. J. A. Rodríguez, X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García. *J. Chem. Phys.* 119, (2003), 5659.
94. J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, G. Liu, J. Y. Kim, A. Iglesias-Juez, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 107, (2003), 3535.
95. JCPDS PDF #34-394.
96. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe y A. Kasuya; *Phys. Rev. Lett.*; 85 (2000) 3440.
97. W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride. *Phys. Rev. B.* 48, (1993), 178.
98. J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan, I. P. Herman. *Phys. Rev. B.* 64, (2001), 245407.
99. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber. *J. Appl. Phys.* 76, (1994), 2435.
100. A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame. *Phys. Rev. B*; 50 (1994) 13297.
101. J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, R. X. Ye, D. Z. Jia, X. Q. Xin. *J. Raman Spectrosc.* 30 (1994) 413.
102. K. Reimann, K. Syassen. *Sol. Stat. Commun.* 76, (1990), 137.
103. R. J. Matyi, L. H. Schwartz, J. B. Butt. *Catal. Rev. –Sci. Eng.* 29, (1987), 41.
104. A. B. Hungría Hernández. “Correlación estructura/actividad en catalizadores de metales soportados sobre óxidos nanoestructurados de tipo (Ce,M)O_x y (Ce, M)O_x/Al₂O₃” Tesis Doctoral (2004).
105. P. Knauth, G. Schwitzgebel, A. Tschöpe, S. Villain. *J. Solid State Chem.* 140, (1998), 295.
106. A. R. González-Elípe, J. P. Espinos, A. Fernández, G. Munuera. *J. Catal.* 130, (1991), 627.
107. D. Gamarra, G. Munuera, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, P. A. Midgley, X. Q. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, A. Martínez-Arias. *J. Phys. Chem. C.* 111, (2007), 11026.
108. J. P. Holgado, R. Alvarez, G. Munuera. *Appl. Surf. Sci.* 161, (2000), 301.

-
109. A. Martínez-Arias , A. B. Hungría, G. Munuera, D. Gamarra. *Appl. Catal. B.* 65, (2006), 207.
110. C. D. Wagner. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60, (1975), 291.
111. G. Moretti. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*; 95 (1998) 95.
112. B. C. H. Steele. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1053.
113. W. Ruettinger, O. Ilinich, R. J. Farrauto. *J. Power Sources.* 118, (2003), 61.
114. D. Gamarra, A. Hornés, Zs. Koppány, Z. Schay, G. Munuera, J. Soria, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 169, (2007), 110.
115. S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, *J. Catal.* 142, (1993), 254.
116. Y. Liu, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Catal. Today.* 93-95, (2004), 241.
117. P. Mars, D. W. van Krevelen. *Chem. Eng. Sci.* 3, (1954), 41 (special supplement).
118. A. Gayen, K. R. Priolkar, A. K. Shukla, N. Ravishankar, M. S. Hegde. *Mater. Res. Bulletin.* 40, (2005), 421.
119. D. Gamarra, C. Belver, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias. *J. Am. Chem. Soc.* 129, (2007), 12064.
120. J. Y. Kim, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, A. I. Frenkel, P. L. Lee. *J. Am. Chem. Soc.* 125, (2003), 10684.
121. L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming. *Fuel Cells.* 1, (2001), 5.
122. A. Badri, C. Bidet, J. C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 92(23), (1996), 4669.
123. A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J El Fallah, L. Hilaire, F. le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, O. Touret. *J Chem. Soc. Farad. Trans.* 87(10), (1991), 1601.
124. O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Saber, L. Coth, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237, (2006), 17.
125. C. Bidet, A. Badri, J. C. Lavalley. *J Phys. Chem.* 98, (1994), 6392.
126. C. Binet, M. Daturi, J. C. Lavalley. *Catal. Today.* 50, (1999), 207.
127. C. Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 85(4), (1989), 929.
128. .C Li, Y. Sakata, T. Arai, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 85(6), (1989), 1451.
129. P. Hollins. *Surf. Sci. Rep.* 16, (1992), 51.
130. Y. A. Lokhov, V. A. Sadykov, S. F. Tikhov, V. V. Popovskii. *Kinet.Catal.* 26, (1985), 152.
131. M. B. Padley, C. H. Rochester, G. J. Hutchings, F. King. *J. Catal.* 148, (1994), 438.

-
132. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. B. Hungría, A. Iglesias-Juez, O. Gálvez, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 214, (2003), 261.
133. A. A. Davydov. *Kinet. Catal.* 26, (1985), 135.
134. A. Martínez-Arias, J. Soria, R. Cataluña, J. C. Conesa, V. Cortés-Corberán. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116, (1998), 591.
135. C. Bidet, A. Badri, M. Boutonnet-Kizling, J. C. Lavalley. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(7), (1994), 1023.
136. O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Saber, L. Coth, F. C. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, R. Schlögl. *J. Catal.* 237, (2006), 1.
137. M. F. Luo, J. M. Ma, J. Q. Lu, Y. P. Song, Y. J. Wang. *J. Catal.* 246, (2007), 52.
138. X. Wang, J. A. Rodríguez, J. C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 110, (2006), 428.
139. F. Bozon-Verduraz, A. Bensalem. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90(4), (1994), 653.
140. M. Fernández-García, C. Márquez Alvarez, G. L. Haller; *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12565.
141. M. Fernández-García. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 44, (2002), 59.
142. X. Zheng, S. Wang, S. Wang, S. Zhang, W. Huang, S. Wu. *Catal. Commun.* 5, (2004), 729.
143. X. Zheng, X. Zhang, X. Wang, S. Wang, S. Wu. *Appl. Catal. A. General.* 295, (2005), 142.

4. SISTEMAS BASADOS EN CuO-CeO_2 PARA ÁNODOS DE SOFC

4.1 Introducción a sistemas basados en Cu-Ce para ánodos de SOFCs

En cuanto a los materiales constitutivos de los ánodos, B. C. H. Steele y col. en 1990 proponen los siguientes parámetros importantes ⁽¹⁾:

- Conductividad electrónica alta.
- Altos coeficientes de difusión de oxígeno.
- Cinéticas rápidas en el intercambio de oxígeno superficial;
- Compatibilidad térmica y difusional con el electrolito.

En este sentido, B. C. H. Steele y col. ⁽²⁾, así como J.M. Ralph y col. ⁽³⁾ en 2001, convergen en el caso de SOFC-IT con CGO como electrolito, hacia ánodos con compuestos basados en CeO₂. Sus buenas propiedades potenciales para operar a temperatura intermedia (a diferencia de los basados en YSZ usados generalmente en SOFC de alta temperatura), ha sido bien demostrada por muy diversos autores ^(2,3,4,5,6,7,8,9,10).

En base a los estudios realizados tanto por B. C. H. Steele (1990) y col., A. Trovarelli (1996) y M. Mogensen y col. (2000), se coincide en que el aspecto interesante del uso de compuestos basados en CeO₂ para los ánodos se relaciona directamente con las cinéticas rápidas en el intercambio de oxígeno superficial, dadas sus buenas propiedades catalíticas en reacciones que siguen mecanismos tipo Mars-van Krevelen (con oxidación y reducción alternantes del catalizador) ^(1,11,12).

Por otro lado, M. Mogensen y col. indican que el ánodo en su conjunto debe ser un buen conductor mixto (iónico y electrónico). Propiedad que se cumple a $T > 500$ °C en muchos óxidos de cerio dopados ⁽¹¹⁾. No obstante, S. Park y col. (2000) comprueban como incluso en las condiciones reductoras presentes durante la operación, la conductividad electrónica proporcionada por estos óxidos resulta por sí sola insuficiente para la operación continua ⁽¹³⁾.

Por ello en función de las propiedades propuestas por B. C. H. Steele y col., que debe cumplir un ánodo, es necesario añadirles metales conductores (en cantidades de 20-60 % en

peso), más o menos activos catalíticamente, que, en todo caso, proporcionen al cermet resultante una buena conductividad electrónica y actúen como colectores de corriente ⁽²⁾.

Como ya se ha mencionado, el metal tradicionalmente empleado en las SOFC ha sido el níquel, por sus propiedades conductoras y catalíticas en reacciones de reformado de hidrocarburos ^(2,3,14); sin embargo, sobre la base de los estudios realizados por S. Park y col. (2000), G. M. Crosbie y col. (2001), y A. L. Sauvet junto a J. Fouletier (2001), estos sistemas presentan inconvenientes para operar en condiciones de oxidación directa de combustibles, por su tendencia a formar depósitos de carbono (causando últimamente la desactivación del sistema) ^(13,15,16), atribuido a la actividad catalítica del Ni para el craqueo (o pirólisis) de hidrocarburos a temperaturas que dependen del tipo de hidrocarburo empleado; por ejemplo $T > 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ para CH_4 , $T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para etano, como mostraron E. P. Murray y col. (1999) ⁽⁹⁾, así como S. Park y col. (2000) ⁽¹³⁾, lo que obliga a utilizar H_2 o gas de síntesis como combustible.

Sin embargo, A. L. Sauvet y J. Fouletier proponen en caso de usar hidrocarburos, a emplear condiciones de reformado de los mismos (por ejemplo, para CH_4 , relaciones $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 > 2$) ⁽¹⁶⁾, con la consiguiente disminución de la eficiencia energética total ⁽²⁾. B. C. H. Steele comprueba otro inconveniente del níquel (para operación a T próxima a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), basado en la formación de NiO a presiones relativamente altas de los productos oxidados ⁽⁴⁾. No obstante, podría corregirse aumentando la presión de CO con condiciones de reformado parcial, aunque E. P. Murray sugiere en este caso, que la deposición de carbono puede aumentar por la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) ⁽⁹⁾.

Una alternativa al uso de Ni en los ánodos de SOFC para oxidación directa de combustible ha sido desarrollada por el grupo de Gorte y Vohs en la universidad de Pennsylvania ^(13,15,17,18,19,20,21,22,23) (1999-2002). Ésta se basa en usar en los ánodos cermets de Cu con ZrO_2 estabilizada con Y (YSZ), que incluyen también CeO_2 , que permiten obtener densidades de potencia razonables incluso para muy diversos combustibles líquidos y gaseosos (metano, etano, buteno, butano, hexano e incluso tolueno) en condiciones de oxidación directa y, en general, de forma razonablemente estable ^(13,19). Además, hacen más viable usar las celdas para la oxidación directa de combustibles con cantidades razonables de azufre ⁽²⁴⁾, a diferencia de las celdas con ánodos Ni-YSZ, en base a lo propuesto por Y. Matsuzaki e I. Yasuda ⁽²⁵⁾.

Concluyendo que la principal ventaja de este tipo de celdas radica en su mayor versatilidad para el manejo de combustible frente a otras que precisan usar H_2 , dados los problemas inherentes de este último (almacenamiento, necesidad de reformado adicional y purificación, etc.). Además, también destacan la disminución de eficiencia energética inducida por el reformado de hidrocarburos en comparación con la oxidación directa de los mismos, que plantea incluso la competencia con los motores térmicos más avanzados y las pilas de combustible que precisan para su operación reformado (bien sea externo o interno, considerando el proceso global) ⁽²⁶⁾.

A pesar de estas ventajas de las SOFC con ánodos basados en Cu-CeO₂, la información disponible sobre ellos muestra que hay diversos aspectos a explorar para mejorar sus propiedades. En primer lugar, P. J. Gellings y H. J. M. Bouwmeester (2000) muestran que conviene aumentar la actividad electrocatalítica del material para así poder disminuir la temperatura de operación de las celdas, lo que resulta esencial para un funcionamiento óptimo de las mismas ⁽²⁷⁾. Para ello, A. Trovarelli propone emplear en el ánodo, en lugar de CeO₂, óxidos mixtos basados en el mismo (con estructura tipo fluorita), considerando la mayor actividad de dichos óxidos mixtos, en términos comparativos, para reacciones de oxidación de hidrocarburos ⁽¹²⁾; donde destaca que el paso limitante en dichas reacciones se suele relacionar con la interacción de los hidrocarburos con los oxígenos superficiales del material, por lo que la mayor labilidad de los oxígenos estructurales en los óxidos mixtos mejora sus propiedades de oxidación de hidrocarburos ⁽¹²⁾. El mismo concepto puede aplicarse a los ánodos para oxidación directa de hidrocarburos en las SOFC. En este sentido A. Martínez Arias y col. (2000-2002) plantea como propuesta interesante a este respecto, el uso de óxidos binarios (Ce-Zr y Ce-Ca) y ternarios (Ce-Zr-Ca) ^(28,29,30), los cuales han mostrado excelentes propiedades catalíticas y de difusión de oxígeno (tanto a través de la red como a nivel superficial) con respecto al óxido de cerio.

Además A. Trovarelli, sugiere que las reacciones óxido-hidrocarburo se favorecen también con el uso de materiales nanoestructurados, posiblemente por el aumento de defectos superficiales respecto a otras configuraciones de mayor tamaño de partícula ⁽¹²⁾. En este sentido B. Zhu, muestra como la mayor densidad de defectos presentes en los materiales nanoestructurados proporciona una gran cantidad de sitios activos para el transporte iónico, si

bien puede disminuir la conductividad electrónica ⁽³¹⁾; esto último, necesario en el caso del electrolito de óxido sólido, es desventajoso en el ánodo.

En segundo lugar, S. Park y col. muestra como los ánodos Cu-CeO₂ sufren una desactivación gradual (reversible mediante tratamiento oxidante o incluso en H₂, a diferencia de los basados en níquel, que se desactivan irreversiblemente) al interaccionar con los compuestos aromáticos de las gasolinas y gasóleos comerciales, que son más activos como precursores para la formación de carbono. Observando que se producen desactivaciones menores al usar óxidos mixtos de Ce-Sm, en lugar de CeO₂ ⁽¹³⁾, indicando que el uso de óxidos mixtos podría también mejorar las propiedades del ánodo en ese sentido.

Por otro lado, R. J. Gorte y col. muestran que la operación continuada de SOFC con ánodos basados en cobre puede verse afectada por la relativamente baja estabilidad térmica del mismo (bajo punto de fusión) ⁽²⁰⁾. Hecho que según los estudios de A.P. Tsai, M. Yoshimura, H. Natter y col., así como K. Oh-ishi y col.; podría remediarse con el uso de determinadas aleaciones, Cu-Fe o Cu-Ni, posiblemente introduciendo además algo de Al ^(32,33,34).

Precisamente el grupo de Gorte y Vohs propone usar aleaciones de Cu-Ni, que además de la ventaja de estabilidad térmica parece mejorar la conductividad eléctrica, precisamente, al permitir la formación de carbón fibroso conductor en cantidades controladas que no llegan a dar problemas de desactivación ⁽²³⁾. Además en este sentido, dentro de sus trabajos más recientes plantean la incorporación a estos sistemas basados en cobre y CeO₂ de metales como Co; respecto a este, los resultados muestran una mejora considerable de la estabilidad térmica del ánodo, además el cobre parece difundirse rápidamente a través del Co, formando monocapas sobre este, hecho que genera mejores contactos entre las capas de metal. Por otro lado, muestran como el sistema en conjunto de Cu-Co-CeO₂/YSZ posee buenas propiedades de estabilidad y baja deposición de carbón al ser alimentado con CH₄ seco ⁽³⁵⁾. Además también han propuesto la incorporación de Pd ⁽³⁶⁾, Cr ⁽³⁷⁾, o la sustitución de CeO₂ por soluciones sólidas de CeZrO₂ ⁽³⁸⁾.

En base a lo mencionado, en la presente tesis doctoral se ha realizado la síntesis de nuevas formulaciones de ánodos para SOFCs, al objeto de comprobar mejoras en los contactos entre las fases, para lo que han sido empleados dos métodos de síntesis muy

diferentes, así como comprobar si la incorporación de Gd o Tb en el sistema proporciona mejores propiedades de actividad ante la oxidación de CH_4 , analizando por otro lado la posible deposición de depósitos carbonosos que en su aplicación final podría generar efectos perjudiciales o beneficiosos.

4.2 Caracterización de propiedades químicas y estructurales

4.2.1 Análisis químico mediante ICP-AES

Se ha realizado el análisis químico del contenido de los distintos elementos metálicos existentes en las muestras sintetizadas, con objeto de verificar la cantidad presente respecto a la cantidad nominal que se pretendió incorporar. El análisis elemental presentó los resultados que se exponen en la Tabla 4.1. Se observa para la totalidad de los casos cantidades de cobre y de los elementos lantánidos similares al valor nominal.

Tabla 4.1. Contenido de los distintos elementos en los sistemas objeto de estudio.

Sistema	%p/p nominal para Cu:Ce:Gd oTb	%p/p Cu	%p/p Ce	%p/p Gd	%p/p Tb
20CuC.i	20 : 61	19,5	61,4	-	-
40CuC.i	40 : 40,7	39,1	40,3	-	-
20CuC.m	20 : 61	19,3	62	-	-
40CuC.m	40 : 40,7	38,5	41,1	-	-
20CuCG.i	20 : 54,7 : 6,8	18,3	55,2	6,9	-
40CuCG.i	40 : 36,4 : 4,6	39	36,7	4,5	-
20CuCG.m	20 : 54,7 : 6,8	19,2	55	6,3	-
40CuCG.m	40 : 36,4 : 4,6	36,4	37,1	4,3	-
20CuCT.i	20 : 47,8 : 13,6	20,7	48,2	-	14,1
40CuCT.i	40 : 31,8 : 9	38,7	33,8	-	9,5
20CuCT.m	20 : 47,8 : 13,6	17,6	49	-	14,4
40CuCT.m	40 : 31,8 : 9	39,1	32,3	-	9,2

También se han realizado las isotermas de N₂ para la obtención de S_{BET}, no obstante, debido a la obtención de valores muy bajos y aleatorios entre 0,5-2 m² g⁻¹, que no han podido ser relacionados con los resultados obtenidos mediante otras técnicas, se han suprimido de la presente Tesis doctoral.

4.2.2 Análisis mediante XRD

Dentro del estudio de las propiedades estructurales se presentan los difractogramas de rayos X de los diferentes sistemas. En primer lugar se muestran en la Figura 4.1 los resultados obtenidos para los soportes empleados, donde se comprueba la aparición de los picos de difracción atribuidos a la estructura fluorita del CeO_2 con grupo espacial Fm-3m ^(39,40). Asimismo, se observan ciertas diferencias en los soportes dopados relacionadas con la incorporación de Tb o Gd que han sido evidenciadas en la bibliografía científica ⁽⁴¹⁾ y que se detalla a continuación.

Como nota, debe mencionarse que se ha empleado a lo largo del texto por comodidad, el término “soporte” para la parte del sistema que se constituye con los óxidos de lantánidos, no obstante, este termino no es correcto debido a la alta cantidad de cobre incorporada a los sistemas, donde estos se corresponden más con una mezcla compuesta de óxidos denominada “composite”.

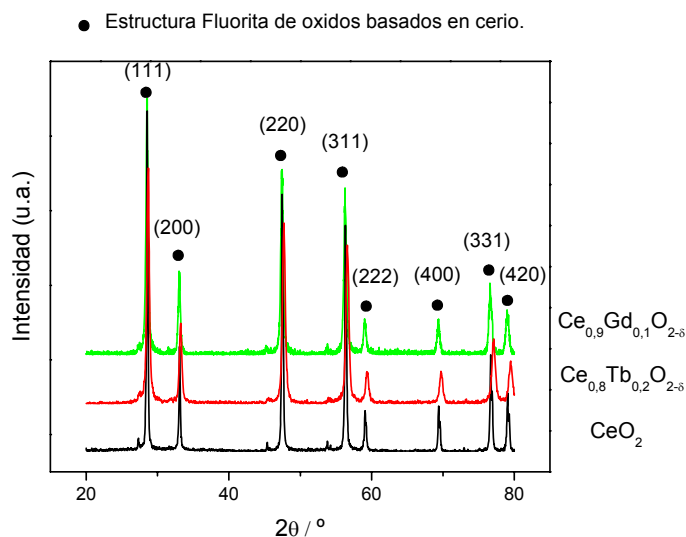


Figura 4.1. XRD para los soportes basados en cerio.

En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros de red calculados a partir de los difractogramas para la estructura fluorita de los soportes. Se ha obtenido un valor superior para el soporte dopado con Gd respecto a CeO_2 puro, lo que indica una expansión de la red. Esto es debido a que el Gd se incorpora en la estructura fluorita como Gd^{3+} , cuyo radio iónico es de 1,053 Å ⁽¹¹⁾ mientras el de Ce^{4+} es de 0,97 Å. Este resultado está de acuerdo con resultados mostrados en la bibliografía científica, teniendo en cuenta la cantidad de dopante que se incorpora ⁽⁴¹⁾.

Tabla 4.2. Tamaños de cristal para las fases presentes en los sistemas objeto de estudio y parámetros de red para la estructura principal presente en dichos sistemas (estructura fluorita).

Sistema	Tamaño de cristal en la fase fluorita de CeO_2 , $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ y $\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (según sistema) / μm .	Tamaño de cristal en la fase monoclinica correspondiente a CuO / μm .	Parámetro de red para estructura fluorita.
CeO_2	0,54	-	5,410
20CuC.i	0,63	0,43	5,409
40CuC.i	0,62	0,44	5,410
20CuC.m	0,76	0,35	5,409
40CuC.m	0,72	0,34	5,411
$\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$	0,25	-	5,417
20CuCG.i	0,36	0,34	5,415
40CuCG.i	0,38	0,37	5,415
20CuCG.m	0,63	0,30	5,415
40CuCG.m	0,61	0,31	5,415
$\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$	0,21	-	5,389
20CuCT.i	0,31	0,30	5,391
40CuCT.i	0,29	0,30	5,389
20CuCT.m	0,62	0,24	5,392
40CuCT.m	0,48	0,25	5,391

Por otro lado, el valor inferior del parámetro de red encontrado para la estructura del soporte dopado con Tb, respecto al CeO_2 puro, demuestra una contracción en la red. Si se considera la incorporación del Tb como Tb^{3+} (radio iónico = 1,04 Å) o Tb^{4+} (radio iónico = 0,88 Å) ⁽⁴¹⁾ de forma exclusiva, en el primer caso se generaría una expansión en la red, mientras en el segundo daría lugar a una contracción. De este modo, asumiendo que los óxidos mixtos obedecen la regla de Vegard, donde el parámetro de red se vería modificado linealmente entre el CeO_2 (5,410 Å) y TbO_2 (5,213 Å) puro, una substitución isomórfica de Ce^{4+} por Tb^{4+} ^(42,43) daría lugar a un valor para el parámetro de red menor al obtenido. Esto parece indicar la presencia de una mezcla de estados oxidados $\text{Te}^{3+}/\text{Tb}^{4+}$ en acuerdo con estudios previos y

considerando la cantidad de Tb empleada ^(44,45). Además, no se descarta la formación de fases secundarias minoritarias como es la formación de sesquióxidos, no detectables por DRX como ha sido mostrado en un trabajo reciente ⁽⁴⁶⁾.

De la misma forma, en la Tabla 4.2 se observa que los soportes dopados con Gd o Tb presentan para la fase de tipo fluorita un tamaño de cristal inferior al CeO_2 puro, lo que está de acuerdo con la estabilización ante la sinterización térmica del CeO_2 al introducir Gd o Tb en su estructura ^(47,48).

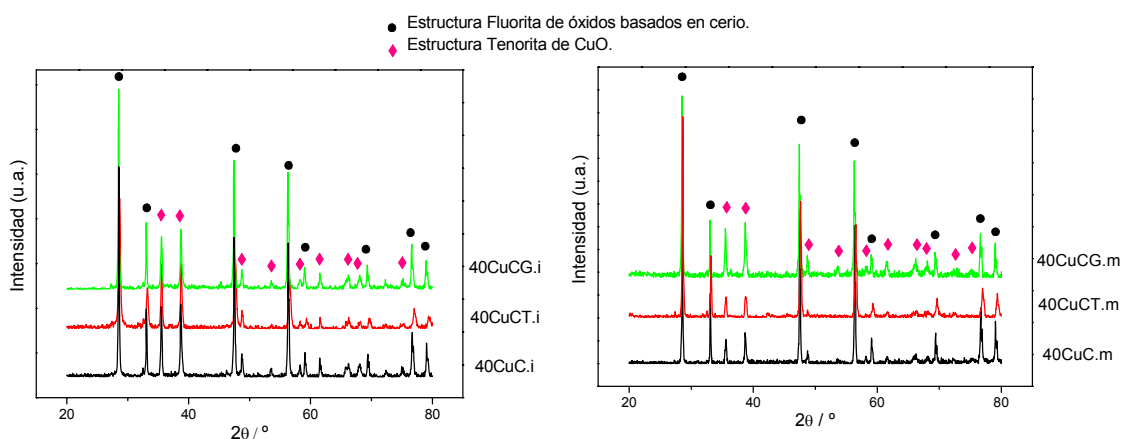


Figura 4.2. XRD para sistemas con 40% p/p de CuO, comparación de resultados según el método de síntesis empleado.

Una vez expuesto el análisis de los soportes se presentan los resultados más relevantes obtenidos para los sistemas tras la introducción de CuO por ambos métodos de síntesis (Figura 4.2 y Figura 4.3). En todos los casos se aprecia la aparición de los picos correspondientes a la fase fluorita para CeO_2 u óxidos mixtos $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ ^(39,40,41), así como picos de difracción atribuidos a la estructura monoclinica (grupo espacial C2/c) del CuO ^(49,50), por lo que cabe pensar que los sistemas inicialmente calcinados poseen un alto estado de oxidación.

Se ha comprobado cómo la relación de intensidades entre los picos de la estructura fluorita de los óxidos basados en cerio y los correspondientes a la estructura monoclinica del CuO ($I_{\text{Ce}}/I_{\text{Cu}}$) disminuye al aumentar la carga en Cu, de acuerdo con el enriquecimiento de la fase

monoclínica de CuO (Figura 4.3). No obstante, parecen existir divergencias según el método de síntesis empleado, siendo dicha relación superior para el casi la totalidad de los sistemas coprecipitados, (Figura 4.2), lo que podría indicar cierta incorporación del cobre dentro de la estructura fluorita. No obstante, se comprueba que en el sistema 20CCG.m (Figura 4.3) no tiene lugar, (esto podría ser debido a una mala síntesis, aunque realmente no sabemos el porqué). La incorporación de cobre en la estructura fluorita del CeO_2 ha sido observado para sistemas basados en Cu-Ce sintetizados por el método de coprecipitación, tal y como se ha mostrado en el capítulo anterior ⁽⁵¹⁾. Además, las altas temperaturas de calcinación podrían hacer migrar parte del cobre incorporado en el interior de una fase tipo fluorita hacia la superficie de ésta ⁽⁵²⁾ por lo que no se descarta que la mayor relación de intensidades obtenidas para los difactogramas de las muestras sintetizadas mediante coprecipitación pudiera deberse, además, a una mejor dispersión y una menor cristalinidad del CuO sobre el soporte conseguida gracias a la mayor homogeneidad estructural que puede obtenerse por este método ^(53,54,55).

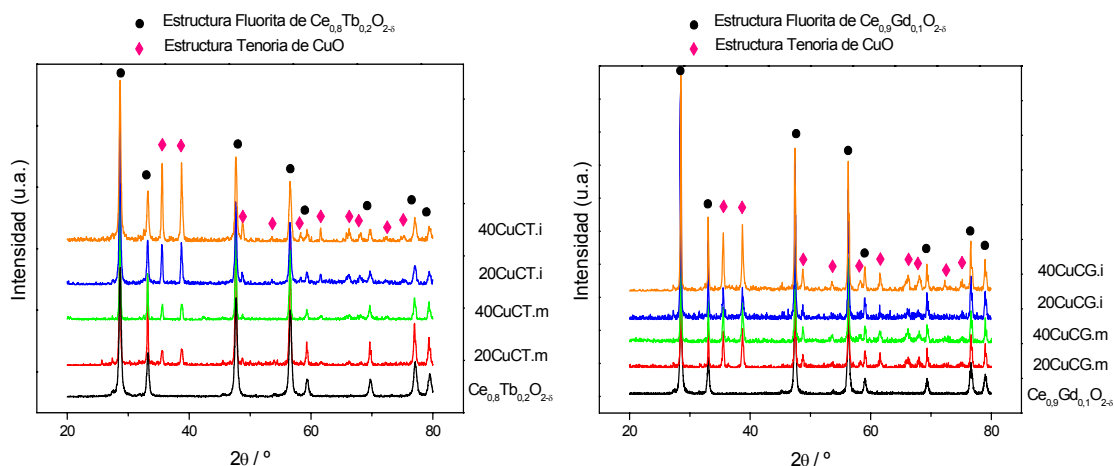


Figura 4.3. XRD para los sistemas dopados con terbio y gadolinio.

Además del parámetro de red, en el que no se observan cambios significativos por la adición de Cu (lo que indicaría que la cantidad de este elemento que penetra en la red de fluorita es pequeña), en la Tabla 4.2 se muestran los tamaños de cristal calculados para las dos fases cristalinas presentes en todos los sistemas. Por un lado, el tamaño de cristal calculado

para la estructura fluorita de los sistemas tras incorporar el cobre, es superior al obtenido para los soportes, siendo mucho mayor para las muestras coprecipitadas. Este aumento en el tamaño de cristal para la muestras coprecipitadas, podría estar relacionado con los fuertes efectos de sinterización que se producen por encima de 800°C al incorporar pequeñas cantidades de metales de transición (como Cu) en sistemas basados en CeO₂, donde el efecto más acusado en los sistemas coprecipitados podría ser debido a la incorporación de una parte del cobre en la red, así como por la presencia de mejores contactos entre el óxido de cobre y el soporte, favorecidos posiblemente por la obtención de una distribución más homogénea al emplear el método de coprecipitación ^(56,57,58). Esto parece indicar que en los sistemas impregnados se producen en menor grado dichas interacciones entre los óxidos basados en cerio y CuO.

Por otra parte, el tamaño de cristal obtenido para la fase monoclinica del CuO muestra en general valores menores para los sistemas coprecipitados, lo que podría estar relacionado con una mejor dispersión del cobre en estos sistemas tal como se ha apuntado anteriormente.

4.2.3 *Análisis mediante espectroscopía Raman*

Con la finalidad de completar el análisis estructural de los sistemas preparados, y apoyar la hipótesis relacionada con la incorporación de cobre en la red fluorita de óxidos basados en cerio obtenidos mediante coprecipitación, expuestas en el apartado anterior, se ha realizado un estudio de los soportes y los sistemas con Cu mediante espectroscopía Raman. En primer lugar, en la Figura 4.4 se muestran los espectros Raman de los soportes.

En dicha figura se observa una disminución de intensidad para el soporte dopado con Tb, probablemente debido a un incremento de absorción óptica por parte de la muestra cerca de la frecuencia de excitación del láser ^(41,43,59). En este sentido, se ha de señalar que los óxidos de cerio puro y cerio dopado con gadolinio presentan un color amarillo claro, mientras que el cerio dopado con terbio presenta un color marrón oscuro. Tampoco se descarta que esta disminución de intensidad, esté relacionada en alguna medida con otros fenómenos físicos derivados del desorden de la red ⁽⁶⁰⁾.

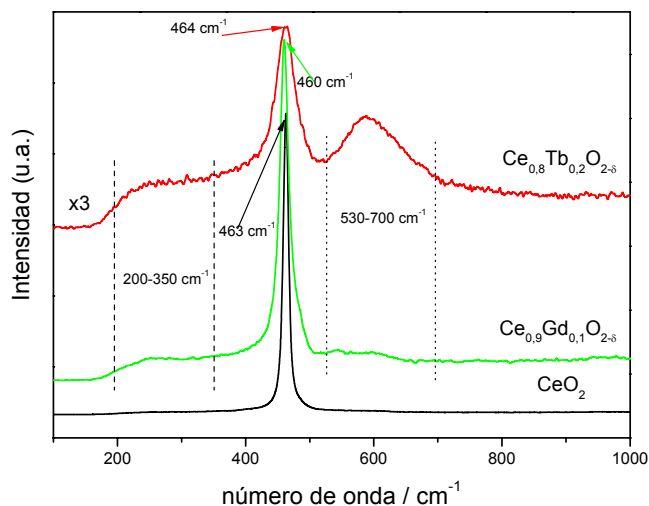


Figura 4.4. Espectros Raman para los soportes en ausencia de CuO. Sintetizados por coprecipitación mediante microemulsiones inversas.

Los espectros muestran la presencia de una banda principal, correspondiente al modo vibracional triplemente degenerado F_{2g} de la estructura fluorita propia de los óxidos basados en cerio, situada en torno a 463 cm^{-1} , donde solo está permitida la banda correspondiente al pico de primer orden ^(41,61,62). Se puede observar cómo dicha banda sufre desplazamientos en el número de onda en los diferentes soportes. Para analizar esto, y de acuerdo con trabajos previos de análisis de espectros Raman para muestras de óxidos de cerio dopado ^(41,62), debe tenerse en cuenta que los principales factores que afectan a la frecuencia del modo vibracional F_{2g} son las tensiones producidas en la red y la presencia de vacantes de oxígeno.

En este sentido, los cambios de frecuencia ($\Delta\omega$) para los modos vibracionales Raman producidos por el cambio en el parámetro de red (Δa), debidos a las tensiones, pueden ser descritos en términos del parámetro de Grüneisen que viene dado por la ecuación 4.1:

$$\Delta\omega = -3\gamma\omega_0 \frac{\Delta a}{a_0} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde ω_0 y a_0 , son la frecuencia y la constante de red, respectivamente, para CeO_2 puro, γ es la constante de Grüneisen que depende del compuesto y de los cambios que se producen en la frecuencia Raman con la presión hidrostática, y que para CeO_2 toma el valor de 1,24 (63,64,65).

De esta forma, el cálculo del desplazamiento que se produciría exclusivamente por los efectos de contracción o expansión de la red, según los parámetros de red calculados mediante los difractogramas, daría lugar a un desplazamiento hacia números de onda menores, de aproximadamente 2 cm^{-1} , para el soporte dopado con Gd. Se comprueba que el desplazamiento real es levemente superior, muy probablemente debido a la presencia de vacantes de oxígeno que producen desplazamientos a menores números de onda (41,43,62). Dichas vacantes son generadas para mantener la neutralidad de la red por el dopado con Gd^{3+} , en buen acuerdo con la aparición de una banda ancha situada entre $530\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, asignada a presencia de estas vacantes (41).

Por otro lado, para el soporte dopado con Tb cabría esperar un desplazamiento hacia números de onda superiores, aproximadamente 5 cm^{-1} . No obstante, el desplazamiento observado es inferior, lo que puede ser relacionado también con la formación de vacantes de oxígeno. Nótese para este caso, la alta intensidad de la banda situada en torno a $530\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$, la cual, en base a la bibliografía científica, ha mostrado contribuciones asignadas a la presencia de vacantes de oxígeno y a distorsiones estructurales de los iones oxígeno próximos al Tb (53,62,66). Además, entre $200\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$ se comprueba la aparición de bandas relacionadas con picos de segundo orden detectados para este tipo de sistemas, cuya aparición puede estar relacionada con distorsiones en la red, debidas a la incorporación de Gd o Tb (62,67,68).

En la Figura 4.5 se muestran los espectros Raman de los sistemas catalíticos con cobre, observándose las mismas bandas que aparecen para los soportes en ausencia de CuO . Sin embargo, adicionalmente se comprueba la aparición de una banda estrecha en torno a 295 cm^{-1} compatible con la presencia de cristales de CuO ya que la banda Raman más intensa para la estructura monoclinica del CuO aparece en torno a este número de onda (69,70).

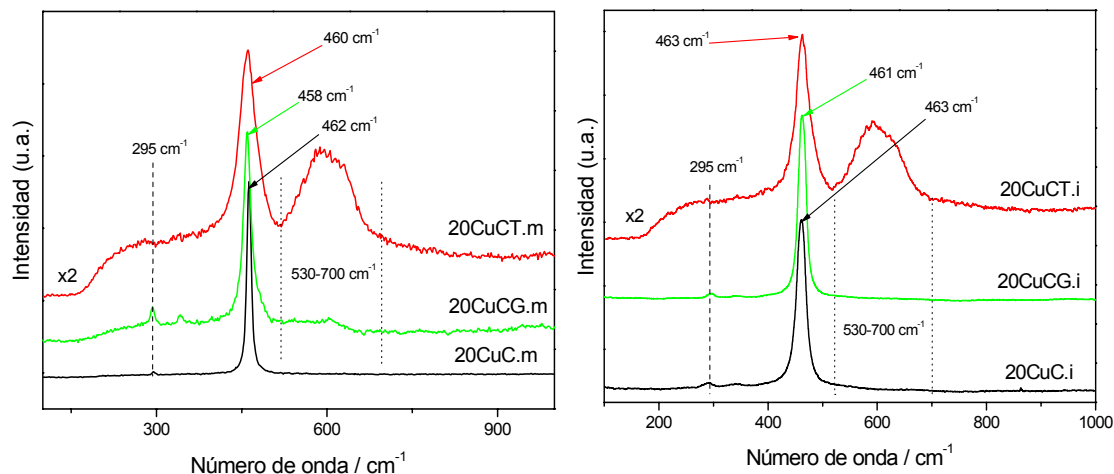


Figura 4.5. Espectros Raman para los sistemas con 20% p/p en Cu. Comparaciones según el método de síntesis aplicado.

En todos los casos se comprueba la presencia de la banda principal correspondiente al modo vibracional F_{2g} de la estructura fluorita para óxidos basados en cerio. Sin embargo, los espectros para las muestras coprecipitadas presentan un desplazamiento hacia menores números de onda en dicha banda, respecto a los resultados obtenidos para los soportes que podría deberse a una pequeña incorporación del cobre en la red fluorita de los óxidos de cerio, de acuerdo con los resultados de XRD y estudios previos realizados por el grupo de investigación^(51,71).

En adición a lo mencionado, el aumento del porcentaje en peso de cobre desde el 20% hasta el 40% para ambos métodos de síntesis no produce modificaciones apreciables dentro de los espectros Raman, si bien se ha observado una disminución en la intensidad de los espectros debido muy posiblemente al aumento de absorción óptica tal y como se ha mencionado anteriormente^(41,43,59), así como un aumento relativo de la banda situada a 295 cm^{-1} atribuida a la presencia de cristales de CuO ^(69,70).

A modo de resumen, los resultados de XRD y Raman muestran la presencia de la fase fluorita para óxidos de cerio y la fase monoclinica del CuO, sugiriendo una pequeña incorporación del cobre en la estructura fluorita de los óxidos basados en cerio para las muestras sintetizadas por coprecipitación mediante microemulsiones inversas. Además, en las muestras con Cu se obtiene un mayor tamaño de cristal para la fase fluorita, sobre todo en las muestras preparadas por coprecipitación. Esto sugiere un papel relevante del Cu en la nucleación de la fase fluorita y/o en su posterior recristalización y sinterización, consistente con la incorporación de una cierta cantidad de cobre a dicha fase, especialmente en las muestras coprecipitadas, evidenciada por los datos de espectroscopía Raman.

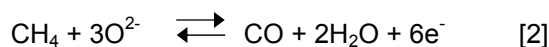
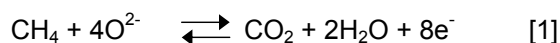
4.3 Actividad

4.3.1 Ensayos de CH₄-TPR: Sistemas oxidados

En base a la aplicación de estos sistemas como ánodos de SOFCs o SOFCs-IT para generar oxidación electrocatalítica directa de hidrocarburos, se han realizado ensayos CH₄-TPR sin presencia de ningún oxidante (como H₂O o CO₂).

En este sentido, para analizar las posibles reacciones que tienen lugar en los sistemas objeto de estudio, se llevaron a cabo ensayos de actividad en una corriente de CH₄ en las condiciones de reacción indicadas en el apartado 2.3.2. Inicialmente se exponen las diferentes reacciones que podrían tener lugar en el proceso, y que han sido expuestas en la bibliografía científica para sistemas aplicables como ánodos de SOFCs o SOFCs-IT.

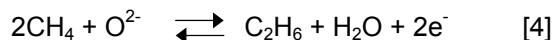
Teniendo en cuenta que los ensayos se realizan en presencia de CH₄ seco sobre los sistemas oxidados, las reacciones que podrían producirse serían la oxidación total o la oxidación parcial del CH₄ por interacción con los iones oxígeno de los sistemas, reacciones [1] y [2], respectivamente ⁽⁷²⁾.

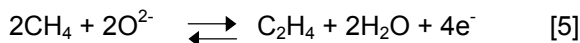


Aunque la oxidación parcial también puede producirse a través de la reacción [3] para dar lugar a gas de síntesis ⁽⁷³⁾.

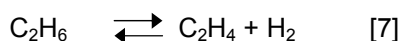
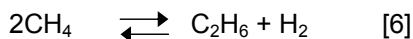


Asimismo, cabe la posibilidad de que se produzca un acoplamiento oxidativo de CH₄ para producir etano o eteno, según las reacciones [4] y [5] respectivamente ⁽⁷³⁾.

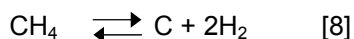




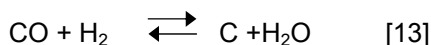
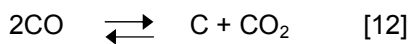
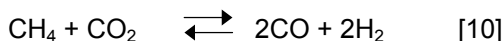
No obstante, la adsorción de CH_4 en sistemas basados en cobre y óxido de cerio dopado, parece generar radicales metilo para producir la oxidación de éste ^(74,75), por lo que no se descarta la dimerización del CH_4 según las reacciones [6] y [7] ⁽⁷²⁾.



Por otro lado, en función de la actividad catalítica que presenten los sistemas para la ruptura del enlace C-H, podría producirse pirolisis del CH_4 mediante la reacción [8] ⁽⁷³⁾.



Además de las reacciones anteriores, los mencionados productos de la oxidación del metano (CO , H_2 , CO_2 y H_2O) podrían dar lugar a diversas reacciones adicionales: reformado de CH_4 con vapor de agua [9], reformado de CH_4 con CO_2 [10] ⁽⁹⁾ y reacción de desplazamiento del gas de agua [11], siendo también posibles las deposiciones de carbón por desproporción de CO [12] o por su reducción con H_2 [13] ⁽⁷³⁾.



En este sentido, un análisis individualizado de las diferentes reacciones que pueden tener lugar podría ser extremadamente complejo. No obstante, mediante espectrometría de masas

se han seguido diferentes relaciones de m/e que engloban los posibles productos que pudieran formarse a lo largo del proceso. De esta forma, se ha comprobado que muchas de las reacciones presentadas no tienen lugar. Por otro lado, también se llevaron a cabo ensayos de CH₄-TPR sin catalizador para comprobar qué reacciones podrían generarse de manera espontánea en las condiciones de reacción, comprobando que el único producto que se genera (si bien sólo a temperaturas superiores a 800°C y en cantidad despreciable) era H₂, lo que indica que se da cierta descomposición térmica de CH₄ para producir C e H₂.

En primer lugar se presentan en las **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y Figura 4.7, los resultados de los ensayos CH₄-TPR realizados sobre CuO y los soportes de forma individual, para analizar su comportamiento y actividad frente al CH₄. Para el caso de los soportes se comprueba que la primera reacción que tiene lugar involucra la aparición de CO₂ y H₂O (señal de agua no mostrada), cuyos perfiles resultaron muy similares y cuya relación H₂O/CO₂ a lo largo del proceso ha sido de 2 o superior. Esto parece indicar que tiene lugar la oxidación completa de CH₄ según la reacción [1], acompañada en algunos casos por oxidación parcial mediante la reacción [2] de acuerdo con los valores de la relación H₂O/CO₂ mayores que 2. Esto sugiere un cierto grado de reducción del soporte; aunque las bajas cantidades detectadas parecen indicar que la reducción corresponde a las zonas superficiales, probablemente por eliminación de especies oxígeno más activo.

También se observa alrededor de 700 °C, donde todavía se produce oxidación total, cómo se produce un incremento de H₂ y CO con perfiles muy similares, y cuya relación es aproximadamente 2, por lo que debe tratarse de procesos de oxidación parcial, acorde con la reacción [3], que se produciría hasta el final del ensayo. Este tipo de comportamiento ha sido previamente detectado en este tipo de sistemas, así como en otros tipos de óxidos^(76,77). Esto sugiere que tras propagarse la reducción la accesibilidad a los oxígenos en los sistemas disminuye, dando lugar a la producción de oxidaciones parciales, cuya necesidad en oxígeno es menor.

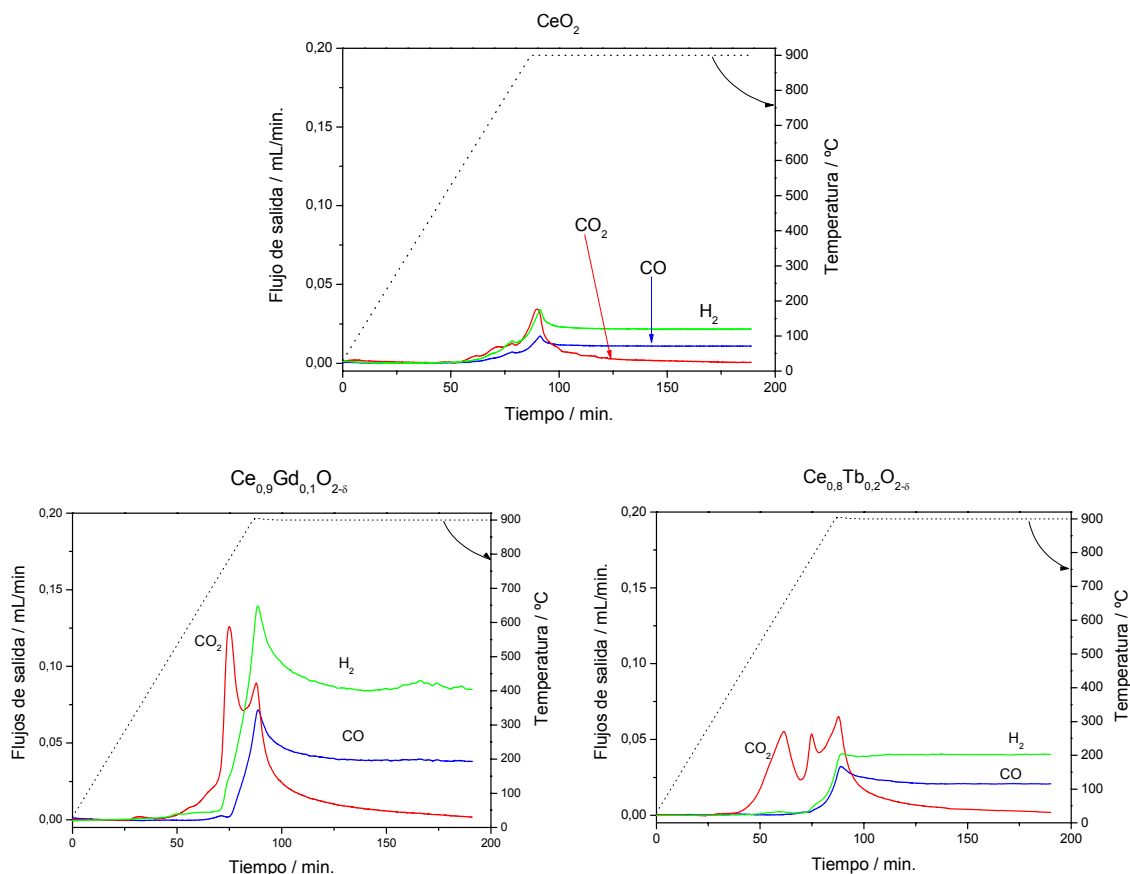


Figura 4.6. Ensayos CH_4 -TPR para los soportes dopados con Gd y Tb. Representación del seguimiento de los gases más relevantes, tras cuantificación de las señales $m/e = 44$ (CO_2), $m/e = 2$ (H_2) y $m/e = 28$, corregida (CO).

Los perfiles para el soporte de CeO_2 muestran en general una evolución de gases similar, destacando que los procesos de oxidación se producen a temperaturas más elevadas y en menor grado. Por tanto, el dopado del CeO_2 con Tb o Gd da lugar a materiales más eficaces para la oxidación de CH_4 . Dentro de ello, ésta se produce desde menor temperatura para el soporte dopado con Tb, pero en mayor grado para el soporte dopado con Gd. Esto está en buen acuerdo con las mejores propiedades de transporte iónico que presentan los sistemas dopados frente al CeO_2 puro ⁽⁷⁸⁾, lo cual permitiría mayor reactividad de los iones O^{2-} del soporte con el CH_4 .

Por otro lado, en el ensayo CH_4 -TPR realizado para CuO, cuyos resultados se muestran en la Figura 4.7, se ha observado, de modo casi exclusivo, la producción de CO_2 , (producto dominante, a diferencia de lo encontrado para los soportes, lo que indica la mayor eficacia del CuO para la oxidación total), CO , H_2O e H_2 cuyas relaciones parecen indicar la producción de reacciones de oxidación total y oxidaciones parciales. No obstante, parece haber una ligera contribución de reacciones de dimerización de CH_4 para producir etano y eteno que, de acuerdo con el perfil de la señal de H_2 , parecen generados por las reacciones [6] y [7], (cuyos perfiles no han podido ser cuantificados, por no tener acceso a estos gases de modo rápido para realizar las correspondientes calibraciones). En base a esto, el consumo de metano total a lo largo de todo el ensayo es de unos 44 mL, valor muy próximo a los 47 mL teóricos que deberían consumirse en una reducción total de CuO utilizado mediante procesos de oxidación de CH_4 , teniendo en cuenta una producción despreciable de C_2H_x y que la evolución de H_2 junto con la de CO parecen implicar exclusivamente oxidaciones parciales. Por tanto, parece que tras el proceso se ha producido una reducción casi total del CuO.

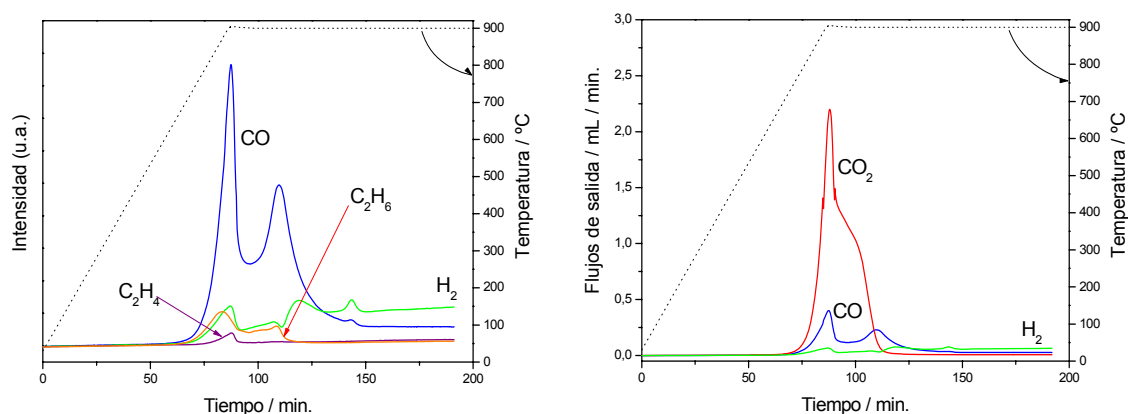


Figura 4.7. Ensayo CH_4 -TPR para CuO. Representación del seguimiento de los gases más relevantes, mediante las señales $m/e = 44$ (CO_2), $m/e = 2$ (H_2), $m/e = 30$ (C_2H_6), $m/e = 27$ (C_2H_4) y $m/e = 28$, corregida (CO).

Asimismo, se han realizado ensayos CH₄-TPR para todos los sistemas, al objeto de identificar también, las reacciones que tienen lugar. Los resultados más relevantes tras la cuantificación de las señales obtenidas por espectrometría de masas se presentan a continuación.

En general, los ensayos de CH₄-TPR se ven gobernados principalmente por reacciones de oxidación, donde inicialmente tiene lugar la oxidación total, principalmente según la reacción [1], aunque hay también una cierta contribución de oxidación parcial mediante la reacción [2]. En las etapas posteriores se hace más importante la oxidación parcial, que parece transcurrir principalmente a través de la reacción [3] de producción de gas de síntesis, dado que la relación H₂/CO es aproximadamente 2 a lo largo del tramo isotérmico. No obstante, para los sistemas dopados con Gd o Tb, se ha comprobado que dicha relación en algunos tramos es superior a 2, indicando cierta deposición de carbón de acuerdo con la ausencia de H₂O y CO₂, que podrían dar lugar a reacciones de reformado. La sucesión de estas reacciones da lugar a la diferenciación de tres zonas claras en los perfiles de los caudales durante los experimentos CH₄-TPR, tal como se observa en la Figura 4.8 para el caso particular del sistema 40CuCC.m. La zona I, en la que se producen las reacciones de oxidación total y parcial [1] y [2], comienza en torno a 500°C y se prolonga hasta el final del calentamiento. La zona II comprende el tramo isotérmico en el que aún se están produciendo las reacciones [1] y [2] en el que, además, comienza a darse la reacción [3] para producir gas de síntesis. En la zona III únicamente se produce esta última reacción. Este esquema ha sido observado para todos los sistemas analizados, denotando ciertas divergencias en las temperaturas de comienzo de las reacciones.

Teniendo en cuenta que con todos los sistemas se obtuvieron perfiles similares, en las Figura 4.9 y Figura 4.10 se presentan, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para los casos particulares 40CuCG y 20CuCT preparados por los dos métodos de síntesis.

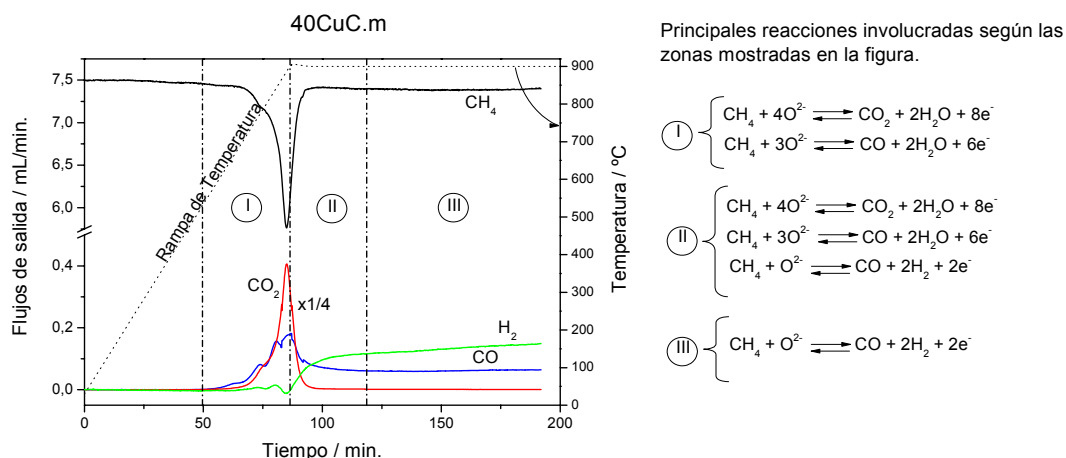


Figura 4.8. Ensayos CH₄-TPR para el sistema 40CuC.m. Tras cuantificación de las relaciones m/e más relevantes seguidas mediante espectrometría de masas. m/e=16 (CH₄), m/e=44 (CO₂), m/e=2 (H₂) y m/e=28, corregida (CO). Perfil de CO₂*1/4, al objeto de visualizar mejor los procesos.

Al comparar los perfiles de flujo que se generan cuando se emplean CuO y los soportes por separado (Figura 4.6 y Figura 4.7), con los observados para los sistemas con Cu, (Figura 4.9 y Figura 4.10) se llega a la conclusión de que los primeros procesos de oxidación parecen estar principalmente relacionados con la reducción del CuO, mientras que la oxidación parcial que genera CO e H₂ estaría especialmente atribuida a reducciones en el soporte. Además cabe destacar, que la oxidación a CO₂ en los sistemas, tiene lugar antes que en el CuO puro, lo que parece indicar que la presencia de los óxidos de cerio facilitan o catalizan el inicio de la reducción del cobre. No obstante, y para comprobar que esta primera oxidación es debida a la reducción de CuO, se cuantificaron las señales totales de CO₂ y CO a lo largo de todo el proceso, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.3.

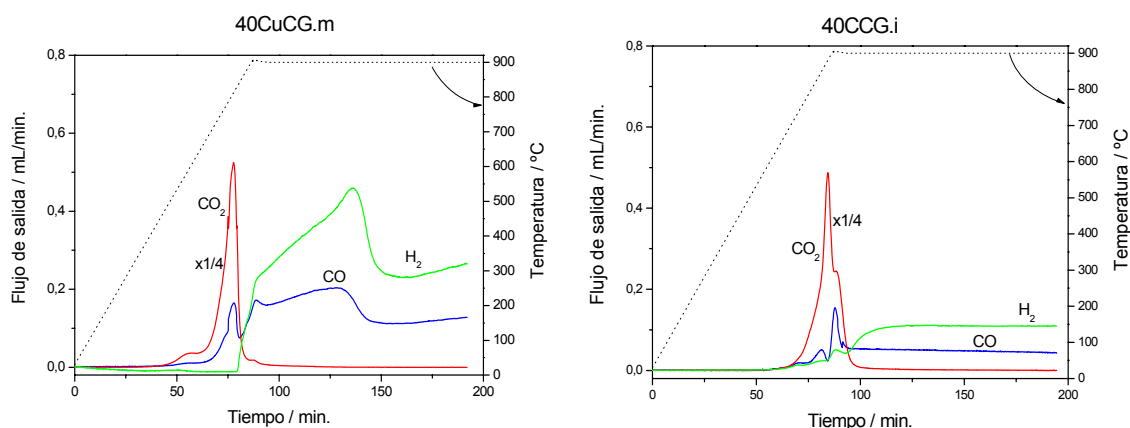


Figura 4.9. Ensayos CH_4 -TPR para los sistemas 40CuCG.m y 40CuCG.i. Tras cuantificación de las relaciones m/e más relevantes seguidas mediante espectrometría de masas. m/e=44 (CO_2), m/e=2 (H_2) y m/e=28, corregida (CO). Perfil de CO_2 *1/4

Tabla 4.3. Producción de CO y CO_2 a lo largo de los ensayos CH_4 -TPR para todos los sistemas.

Sistema	Producción de CO_2 / mL.	Producción de CO / mL.	Producción CO + CO_2 / mL.
20CuC.i	9,4	8,4	17,8
40CuC.i	14	10,9	24,9
20CuC.m	13,5	7,5	21
40CuC.m	16,6	9,3	25,9
20CuCG.i	10,8	9,6	20,4
40CuCG.i	19,4	6,5	25,9
20CuCG.m	12,6	11,6	24,2
40CuCG.m	19,8	18	37,8
20CuCT.i	9,5	8,8	18,3
40CuCT.i	18,6	6,1	24,7
20CuCT.m	12,8	6,4	19,2
40CuCT.m	18,8	9,9	28,7

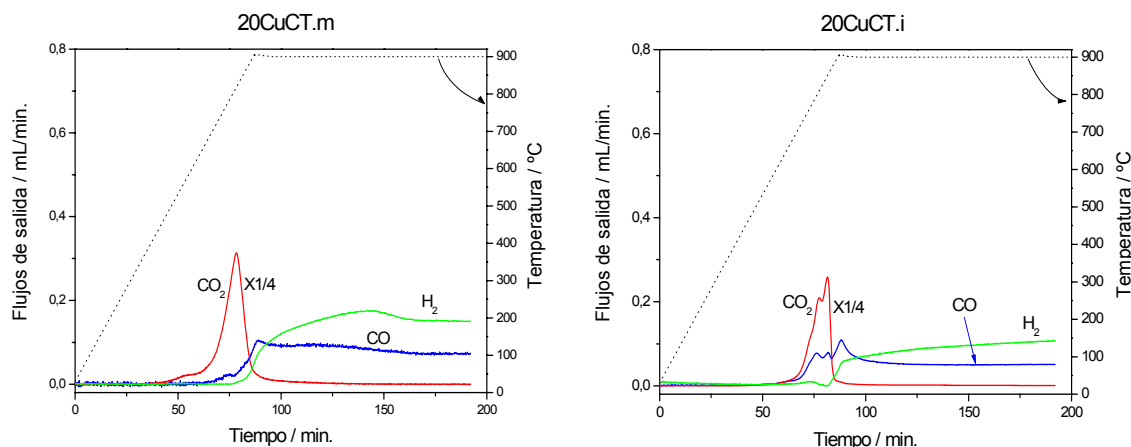


Figura 4.10. Ensayos CH_4 -TPR para los sistemas 20CuCT.m y 20CuCT.i. Tras cuantificación de las relaciones m/e más relevantes seguidas mediante espectrometría de masas. $m/e=44$ (CO_2), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$, corregida (CO). Perfil de $\text{CO}_2 \times 1/4$

En este sentido, la producción teórica de CO_2 en una reducción de exclusivamente el CuO hasta el estado metálico a través de una oxidación completa de CH_4 en los sistemas estudiados sería de 12,4 o 24,8 mL, para 20 o 40% p/p de Cu respectivamente. Para el caso de los sistemas coprecipitados, se comprueba cómo aquellos de menor carga en cobre superan el valor teórico para la producción de CO_2 , quedando patente la contribución del soporte a la oxidación de CH_4 por reacciones de oxidación total así como por reacciones de oxidación parcial según la cantidad de CO observada. Por otro lado, los sistemas coprecipitados con mayor carga en Cu no llegan al valor teórico, lo que podría estar relacionado con que la presencia de una menor cantidad de cobre permitiría más zonas de contacto con los óxidos de cerio (que parecen promover la reducción del cobre) de fácil acceso para el CH_4 dando lugar a una propagación de la reducción del CuO y parte de los óxidos de cerio con mayor facilidad. No obstante, teniendo en cuenta los procesos de oxidación parcial que tienen lugar, parece que tanto la reducción de CuO , como cierta reducción del soporte contribuyen a la oxidación de CH_4 en estos sistemas.

Por otra parte, para los sistemas impregnados la extensión de reducción en los sistemas, es más acusada para aquellos dopados con Tb o Gd y en aquellos con menor carga en cobre.

Donde para los primeros se sugiere que la mayor conductividad iónica de los óxidos de cerio dopados facilitaría los procesos de oxidación de CH_4 , mientras para los segundos se sugiere que una menor cantidad de cobre permitiría mayores zonas de contacto entre CuO y los óxidos de cerio accesibles para el CH_4 , al igual que se ha puesto de manifiesto en el caso anterior.

Asimismo, en general los sistemas coprecipitados muestran mejores propiedades para la oxidación de CH_4 , ya que la oxidación de este comienza a menores temperaturas y se produce en mayor cantidad. Esto podría estar relacionado con una cierta incorporación del cobre en la red del soporte que podría mejorar la conductividad iónica, así como favorecer mejores contactos entre ambos componentes, al conseguirse una distribución más homogénea, dando lugar a centros más activos ⁽⁷⁹⁾.

Por otro lado, las principales diferencias entre los distintos sistemas parecen relacionarse con el método de síntesis empleado y la introducción de dopantes en el soporte. En este sentido, se ha comparado la evolución de CO_2 resultante de la reacción de oxidación total de CH_4 para los diferentes sistemas con un 40 % de Cu. Los resultados se presentan en la Figura 4.11.

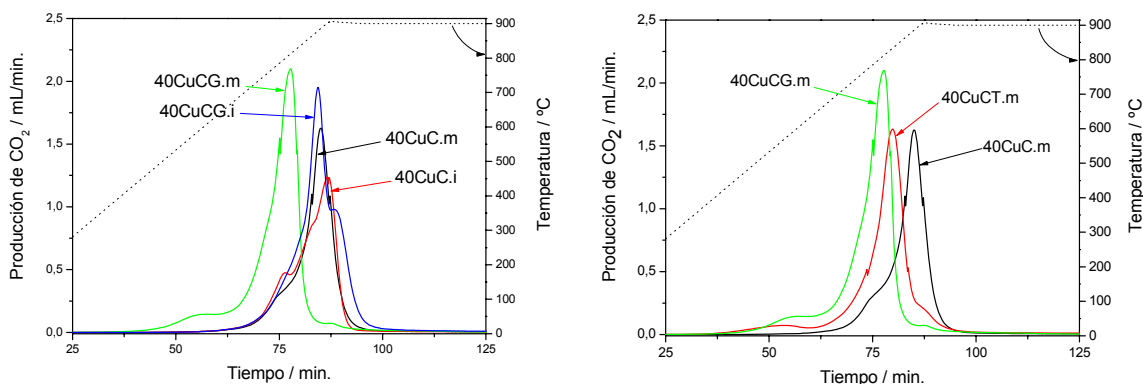


Figura 4.11. Evolución de CO_2 en los ensayos CH_4 -TPR para distintos sistemas. Gráfico izquierdo: Efectos del método de síntesis empleado. Gráfico derecho: efecto de la introducción de Gd o Tb en el soporte.

Se observa cómo los sistemas sintetizados por impregnación presentan máximos de CO_2 a temperaturas superiores a sus análogos sintetizados mediante coprecipitación; estos, además, muestran una pequeña reacción inicial ya desde unos 500 °C, mientras que los preparados por impregnación sólo muestran una actividad comparable desde temperaturas cercanas a los 650 °C. Esto podría estar relacionado con un efecto promotor debido a la presencia de mejores contactos entre CuO y el soporte (o incluso a una cierta participación de iones Cu incorporados a la red del soporte) al usar este segundo método de síntesis. Dichos contactos permitirían una mejor transferencia de iones O^{2-} que facilitaría los procesos de oxidación de CH_4 , así como la reducción del sistema, llegando incluso a reducción de parte del bulk; donde también podría ser, que las especies químicas presentes en dichos contactos, o en su caso el Cu incorporado en la red del soporte, fuesen más eficaces para activar los enlaces C-H del CH_4 . Además, la introducción de dopantes como Gd y Tb , también provoca un desplazamiento hacia menores temperaturas, relacionado con las mejores propiedades como conductores iónicos de los sistemas de CeO_2 dopados con tierras raras (Gd y Tb), respecto a CeO_2 puro⁽⁷⁸⁾. El dopaje con Gd parece conferir las mejores propiedades ante la oxidación de CH_4 siendo 40CuCG.m el sistema que presenta el máximo de CO_2 a menor temperatura. Resultados similares se obtuvieron comparando los sistemas con 20 % en Cu y analizando la influencia del dopante en las muestras preparadas por impregnación.

En este sentido, los resultados mostrados en la bibliografía científica atribuyen la necesidad de menores temperaturas para la oxidación de CH_4 a efectos promotores de las entidades de CuO dispersas sobre el CeO_2 , debido a la generación de mejores centros activos por el contacto entre cobre y cerio⁽⁷⁹⁾, aunque hay que notar que los materiales descritos en ese trabajo poseen un área específica muy superior a la que presentan los sistemas aquí tratados (inferiores a 2 m^2/g). Sin embargo, los efectos promotores para la oxidación de CH_4 observados en las muestras altamente sinterizadas al incluir Gd o Tb en los soportes sugieren una gran relevancia del aumento del transporte iónico en los procesos de oxidación de CH_4 ^(80,81). Por otro lado, la comparación entre la mayor actividad mostrada para los sistemas coprecipitados parece indicar cierta incorporación del cobre en la estructura fluorita que puede ser relevante en el incremento de la actividad oxidante de los materiales⁽⁸¹⁾.

4.3.2 Análisis XRD tras ensayos de CH₄-TPR

Con objeto de analizar el nivel de reducción producido tras los ensayos de TPR bajo CH₄ se recogieron los difractogramas de rayos X para las muestras tras el ensayo, enfriando previamente en mezcla con CH₄ y posterior barrido con He durante al menos 8h. Los resultados se muestran en las Figura 4.12 y Figura 4.13.

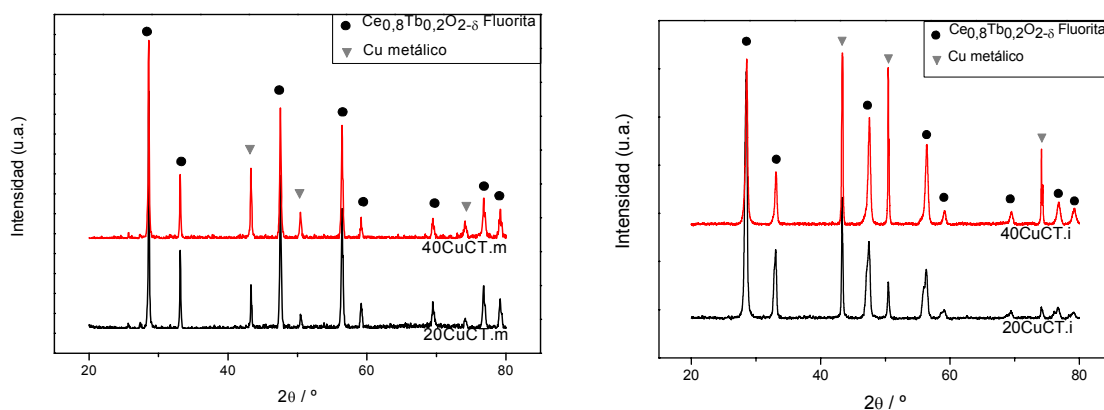


Figura 4.12. Difractogramas para todos los sistemas dopados con Tb tras los ensayos CH₄-TPR.

Cabe destacar que los difractogramas de los sistemas inicialmente calcinados muestran, en todos los casos, la presencia de la estructura fluorita correspondiente a los óxidos basados en cerio ^(39,40,41) y estructura tenorita de CuO ^(49,50), como se ha mostrado en el apartado 4.2.2. No obstante, tras los ensayos TPR bajo CH₄ se aprecia la presencia de picos correspondientes a la estructura cuprita de Cu₂O ⁽⁸²⁾, picos relacionados con Cu metálico ⁽⁸³⁾ y los picos característicos de la estructura fluorita de óxidos basados en cerio, sin que en ningún caso se vean picos atribuibles a CuO ni a otro óxido intermedio como el Cu₄O₃.

Al objeto de ahorrar espacio, en lugar de presentar todos los difractogramas obtenidos, se muestran sólo algunos de ellos, con los que se muestran las diferencias más relevantes. En este sentido, se comprueba cómo la serie de sistemas dopados con Tb presenta exclusivamente la aparición de las fases correspondientes a su estructura fluorita, así como los

picos característicos de Cu metálico, hecho que también se comprueba para sistemas con Gd. Además, se ha comprobado una intensidad relativa mayor entre los picos correspondientes a la estructura fluorita y Cu^0 para los sistemas coprecipitados, lo cual puede relacionarse con cierta incorporación del cobre en la estructura fluorita de óxidos basados en cerio.

De forma general, todos los sistemas analizados por DRX presentan un alto grado de reducción de cobre; no obstante, los sistemas basados en CeO_2 puro, a excepción de 20CuC.m, presentan picos correspondientes a Cu_2O , denotando un menor grado de reducción en el cobre, o un mayor grado de reoxidación en la exposición final al aire tras el proceso TPR, que los sistemas dopados con Tb o Gd. Esto parece indicar unas mejores propiedades redox frente al CH_4 para los sistemas dopados, posiblemente debido a sus mejores propiedades como conductores iónicos⁽⁷⁸⁾.

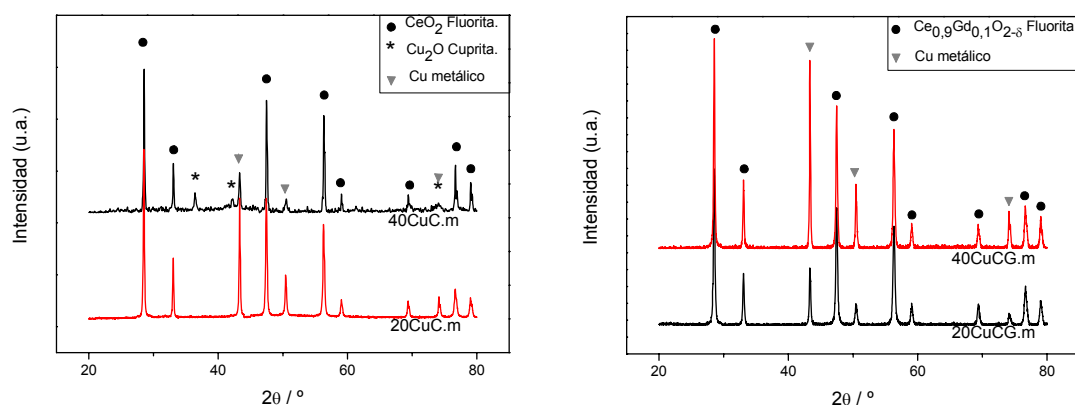


Figura 4.13. Difractogramas para los sistemas 20CuC.m, 40CuC.m, 20CuCG.m y 40CuCG.m, tras los ensayos CH_4 -TPR.

Estos resultados parecen indicar que en los procesos de oxidación de CH_4 se ve involucrada principalmente la reducción del cobre de los sistemas. No obstante debe tenerse en cuenta que la reducción de los óxidos de cerio, para generar Ce^{3+} (sin su transformación a la fase hexagonal de Ce_2O_3 , estable a temperatura ambiente), es reoxidada rápidamente en contacto con el aire, hecho que ha sido necesario para realizar los difractogramas. No obstante, y teniendo solo en cuenta la reducción de cobre (sin olvidar que los resultados para

los ensayos CH₄-TPR parecen indicar que cierta parte del soporte también es reducida), los resultados obtenidos mediante DRX parecen estar cualitativamente de acuerdo con los resultados mostrados para la cuantificación de la producción de CO₂ y CO a lo largo de los ensayos CH₄-TPR, donde los sistemas dopados con Gd y Tb, así como 20CuC.m, parecen exceder la producción teórica de CO₂ junto a CO para la reducción del cobre, mientras 40CuC.m no alcanza dicho valor, dando lugar a una reducción incompleta de CuO.

4.3.3 *Ensayos de TPO*

La formación de depósitos de carbono es uno de los principales problemas presentados en la bibliografía científica para ánodos de SOFCs al usar como combustible hidrocarburos, principalmente en ánodos basados en Ni. Éste actúa como catalizador de la formación de fibras carbonosas en condiciones reductoras de CH₄ seco^(84,85). Los depósitos grafiticos saturan la superficie del Ni^(86,87) llegando a fracturar el ánodo por una expansión debida a la formación de carburo de Ni⁽²³⁾. Por contra, el cobre es un catalizador pobre para la formación de enlaces C-C⁽²⁰⁾, de modo que cabe esperar que la cantidad de materia carbonosa formada cuando dicho metal esté presente en lugar de níquel será bastante menor.

En cualquier caso se han realizado ensayos TPO para todos los sistemas, inmediatamente después de la realización del ensayo de CH₄-TPR, (sin contacto intermedio con aire) para comprobar e identificar posibles depósitos de materia carbonosa. Cabe destacar que durante la reacción con CH₄, existen zonas del proceso donde la relación entre H₂ y CO excede la teórica que corresponde a la oxidación parcial, descartando también reacciones de reformado con vapor de agua o CO₂, por lo que debe existir cierta deposición de carbón o formación de carbonatos. También sobre la base de que la relación entre H₂/(CO+CO₂) es superior a 2.

De modo general puede decirse, en primer lugar, que sólo se ha observado formación de CO₂ durante el ensayo TPO en los sistemas cuyo soporte se dopó con Tb o Gd, siendo nula la cantidad de CO₂ producida en los sistemas preparados con CeO₂. Además este CO₂ aparece a temperaturas muy inferiores a las máximas alcanzadas en el tratamiento CH₄-TPR, en cuya fase final no se observaba desprendimiento de CO₂, por lo que no cabe pensar que el CO₂ ahora observado pudiera deberse a especies carbonato, formadas y no desorbidas, en la fase CH₄-TPR. Se deberá, pues a la combustión de carbón depositado en dicha fase. Estos

resultados están de acuerdo con el hecho de que se observara una relación $H_2/(CO+CO_2)$ superior a la teórica para producirse oxidación parcial mediante la reacción [3] (y/o eventuales reacciones de WGS o reformado) en los ensayos CH_4 -TPR con los sistemas dopados. De esta forma, la formación de depósitos de carbono parece depender de la presencia de Gd o Tb en los sistemas⁽⁸¹⁾. En la Figura 4.14 se muestran los resultados obtenidos para algunas de las muestras.

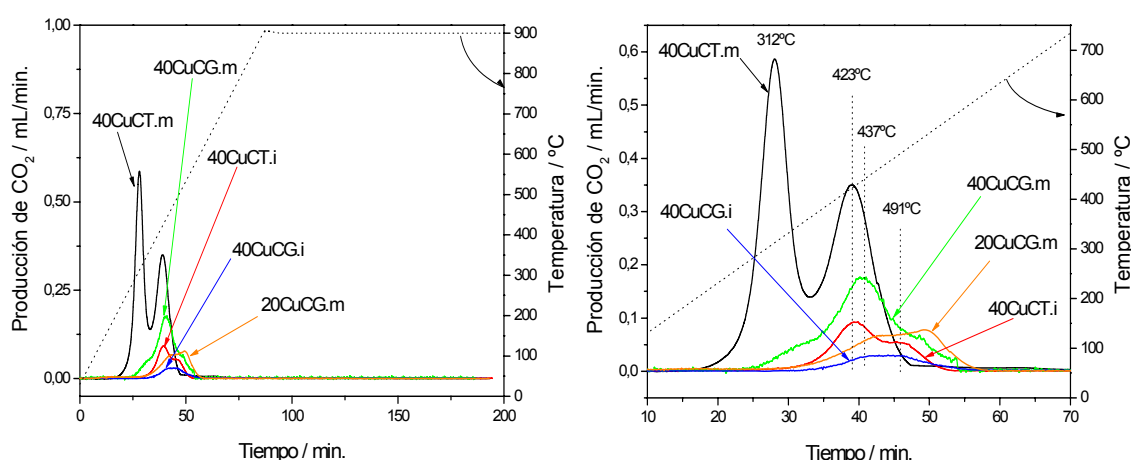


Figura 4.14. Ensayos TPO para los sistemas 40CuCT.m, 40CuCT.i y 40CuCG.m, 40CCG.i, 20CCG.m, tras ensayos CH_4 -TPR. Donde la parte derecha presenta ampliado el intervalo hasta unos 700 °C.

En cualquiera de los casos se comprueba como los máximos de producción de CO_2 están siempre por debajo de los 500°C y la oxidación se ha completado antes de los 600°C, por lo que cabría pensar que no se trata de depósitos grafiticos, ya que dichos depósitos se oxidan a mayores temperaturas^(88,89). No obstante, hay que recordar que la presencia de un catalizador para la combustión de carbón, como son los sistemas basados en CeO_2 , pueden disminuir la temperatura de oxidación de dichos depósitos⁽⁹⁰⁾.

Con la finalidad de evaluar los efectos del soporte ante la formación de depósitos de carbón en los materiales sintetizados se ha comparado la muestra que presenta una mayor producción

de CO_2 , es decir 40CuCT.m, con una muestra a la que se le ha incorporado Ni. Dicha muestra presenta un 20% p/p en Cu, 20% p/p en Ni y como soporte $\text{Ce}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, sintetizado mediante el mismo método de coprecipitación, y al que se ha denominado 40CuNiCT.m. La incorporación de Ni debe provocar la formación de una cantidad mucho mayor de carbón de tipo grafitico de acuerdo con sus propiedades catalíticas^(84,85). Para completar la caracterización del tipo de carbón que se deposita sobre los sistemas también se ha utilizado la espectroscopia Raman para las muestras después del ensayo CH_4 -TPR. Los espectros Raman obtenidos junto con los perfiles de CO_2 en ensayos TPO se muestran en la la Figura 4.15 y Figura 4.16 para los sistemas sin y con Ni, respectivamente.

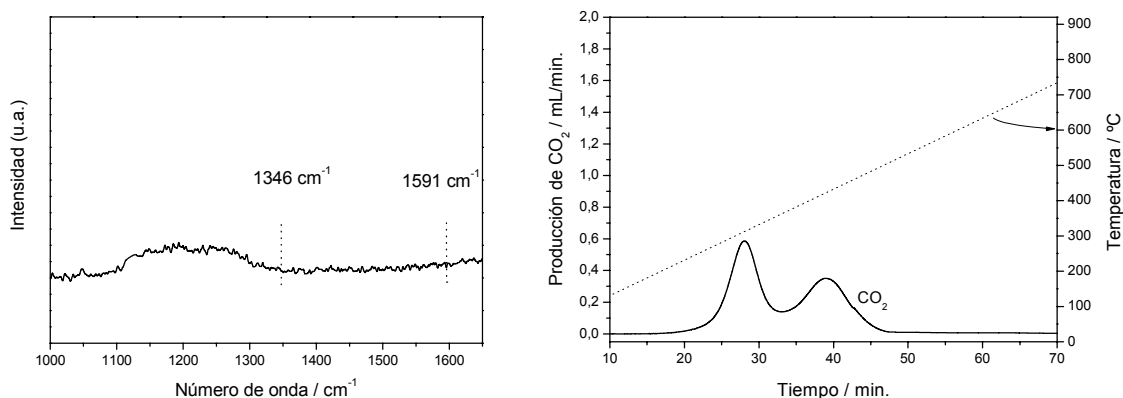


Figura 4.15. Gráfico izquierdo: Espectro Raman entre 1000-1650 cm^{-1} tras ensayo CH_4 -TPR. Gráfico derecho: Ensayo TPO tras ensayos CH_4 -TPR para el sistema 40CuCT.m

Al comparar las Figura 4.15 y Figura 4.16 se comprueba que la producción de CO_2 en el ensayo TPO para el sistema con Ni es mucho mayor que en el sistema sin éste. No obstante, el primer máximo coincide a la misma temperatura. Asimismo, se observa una producción muy ancha a alta temperatura, cuyo máximo también coincide en temperatura con máximos detectados en el resto de los sistemas. Estos resultados parecen indicar que los depósitos de carbono deben tener una naturaleza similar.

Además, comparando los espectros Raman para los dos sistemas en el intervalo entre $1000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ se ha observado que el sistema 40CuCT.m presenta solo una banda ancha entre 1100 y 1300 cm^{-1} , que ha sido atribuida a bandas de segundo orden para la estructura fluorita de óxidos basados en cerio^(91,92). No obstante, el sistema 40CuNiCT.m presenta, en la misma zona, dos bandas situadas a 1346 y 1591 cm^{-1} asignadas a los modos vibracionales D y G del carbón^(93,94), respectivamente. La banda G por sí sola indica la presencia de estructuras gráficas, y la presencia de ambas bandas indica la presencia de estructuras más desordenadas del carbón, ya que la banda D aparece para tamaños finitos en los dominios de grafito, de modo que una mayor relación de intensidad de las bandas D/G indica un mayor desorden en estas estructuras carbonosas⁽⁹⁵⁾. En este sentido, considerando la bibliografía científica sobre el proceso de amorfitización del grafito puede deducirse de los datos aquí obtenidos en función de la posición del pico G (1591 cm^{-1}) y la relación entre intensidades $I_D/I_G=0,35$, que para el sistema con Ni se están formando depósitos gráficos nanocristalinos⁽⁹⁶⁾

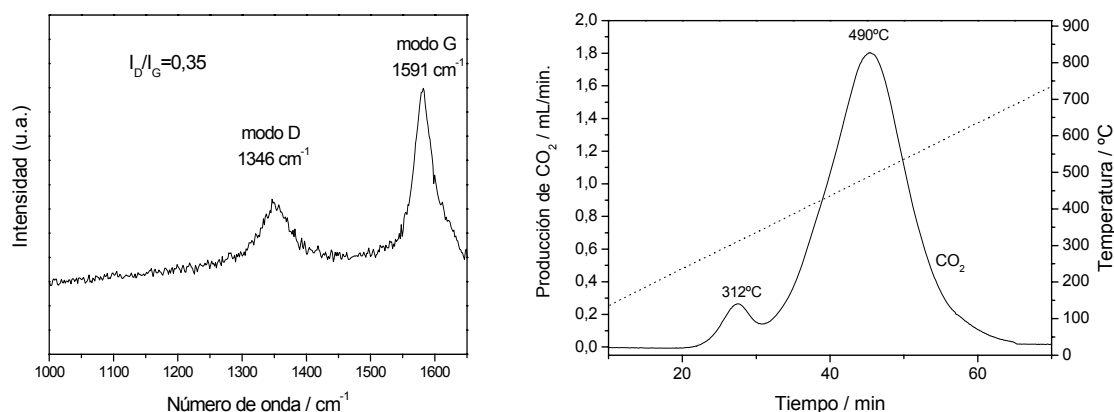


Figura 4.16. Gráfico izquierdo: Espectro Raman entre $1000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ tras ensayo $\text{CH}_4\text{-TPR}$. Gráfico derecho: Ensayo TPO tras ensayos $\text{CH}_4\text{-TPR}$ para el sistema 40CuNiCT.m

Por tanto, la producción de CO_2 a alta temperatura en estos experimentos de TPO podría atribuirse a la deposición, durante la etapa previa de $\text{CH}_4\text{-TPR}$, de carbones gráficos nanocristalinos con mayor o menor desorden en su estructura, donde la presencia de aditivos de Gd o Tb en el soporte parece contribuir a una menor temperatura de combustión⁽⁹⁰⁾. Sin

embargo, la producción de una parte del CO_2 a baja temperatura, con un máximo a 312°C , podría deberse a que se depositan también carbones más desordenados (amorfos) y en mejor contacto con el soporte, como los que han sido detectados en otros sistemas como Ni/SiO_2 ⁽⁸⁸⁾. No obstante, no se puede descartar la deposición de compuestos poliaromáticos que ha sido detectada para ánodos basados en Cu/CeO_2 al usar como combustible algunos hidrocarburos más pesados (propano, n-butano), y cuyos perfiles de TPO para bajos tiempos de exposición al hidrocarburo (1h.) han mostrado máximos en torno a 330°C ^(90,97,98).

4.3.4 *Ensayos CH_4 -TPR: Sistemas reducidos*

La aplicación de estos sistemas como ánodos de SOFCs necesita que uno de sus componentes actúe como conductor eléctrico para transportar los electrones generados en las reacciones de oxidación electrocatalítica, esta función la desempeña en nuestro caso el Cu ^(87,17). Por este motivo se ha realizado otro grupo de experimentos en los que los sistemas han sido reducidos previamente en H_2 para seguidamente realizar ensayos CH_4 -TPR con la finalidad de comprobar su comportamiento en presencia de Cu^0 .

Así pues para estos experimentos antes de proceder al ensayo CH_4 -TPR se llevó a cabo la reducción de los sistemas en H_2 . El seguimiento de este primer proceso por espectrometría de masas puso de manifiesto una mayor facilidad para realizar dicha reducción en las muestras obtenidas por el método de coprecipitación o que incorporaban Gd o Tb al soporte, de modo análogo a lo ya observados en los ensayos CH_4 -TPR realizados sobre los sistemas oxidados, expuestos anteriormente en el apartado 4.3.1. En estos sistemas, los máximos de consumo de H_2 han sido detectados por encima de 325°C en concordancia con las temperaturas de reducción de CuO encontradas para sistemas basados en CuO-CeO_2 calcinados a alta temperatura (950°C) ⁽⁹⁹⁾.

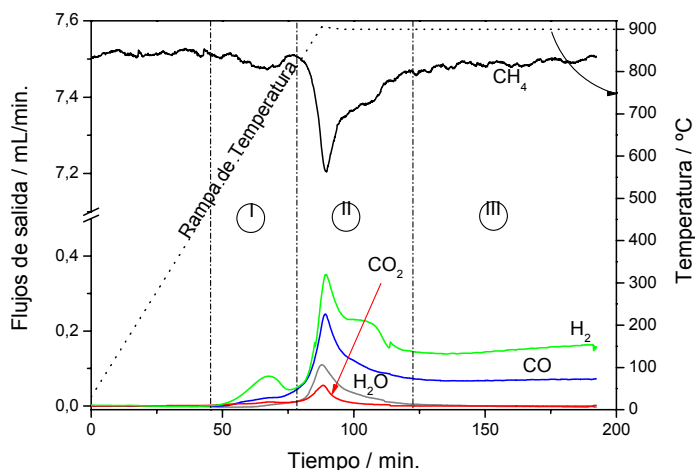


Figura 4.17. Evolución de los gases a lo largo del ensayo CH_4 -TPR, para el sistema 40CuCG.m previamente reducido en H_2 . Cuantificación de las señales $m/e=16$ (CH_4), $m/e=44$ (CO_2), $m/e=18$ (H_2O), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$ corregida (CO), obtenidas mediante espectrometría de masas.

Respecto a los ensayos CH_4 -TPR para los sistemas así reducidos, en primer lugar se presentan en la Figura 4.17 los resultados obtenidos en el sistema 40CuCG.m, a modo de ejemplo, mostrando una división por zonas. A continuación se realiza un análisis más detallado indagando en las diferencias encontradas entre los sistemas estudiados.

Como cabía esperar, en estas muestras reducidas la relación entre las cantidades de CO_2 y CO producidas es mucho menor que en las muestras oxidadas, dado que tras la reducción en H_2 la cantidad de oxígeno reactivo disponible para la reacción con metano habrá decrecido mucho. Las primeras reacciones detectadas comienzan sobre los 500°C , donde las señales correspondientes a H_2 y CO aumentan; esto indica una oxidación parcial del metano, no obstante, paralelamente dentro de esta zona I, se produce una subida de CO_2 y H_2O , cuya relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ es inferior a 2 (correspondiente a oxidación total a CO_2 y H_2O). En ese momento, la relación de $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ es superior a 2 y el consumo de CH_4 superior al producido por la oxidación total, lo que parece indicar una contribución de la reacción de

reformado de vapor de agua. No obstante también podría ser debido a la adsorción de CH_4 para generar especies carbonato, considerando la temperatura a la que sucede.

Tras estas reacciones iniciales, en la zona II, se observan diferencias significativas en la actividad de los sistemas según el método de síntesis empleado. En la Figura 4.18 se presentan los resultados para el sistema 40CuCG preparado por impregnación y por coprecipitación. Los resultados son extrapolables a la comparación del resto de los materiales según método de síntesis.

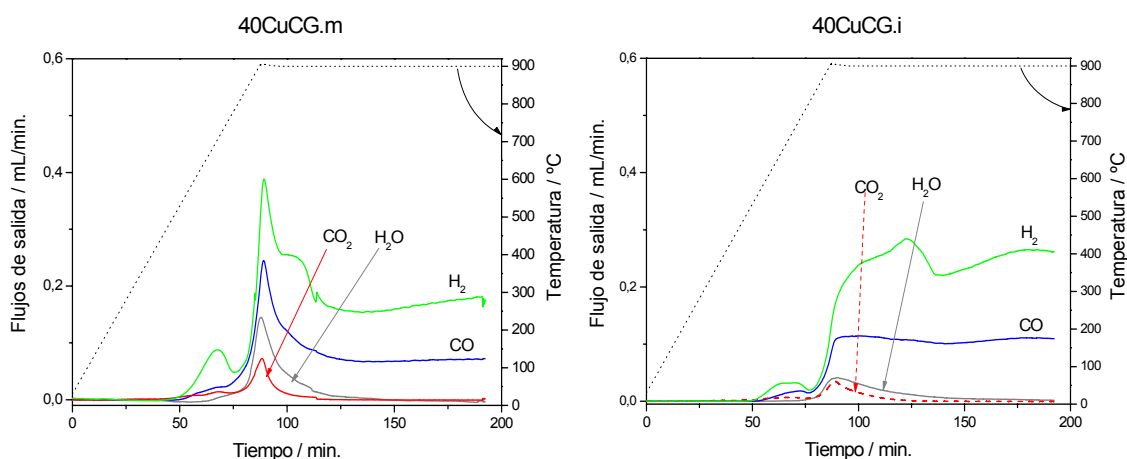


Figura 4.18. Evolución de los gases durante ensayo CH_4 -TPR para los sistemas 40CuCG.m y 40CuCG.i previamente reducidos en H_2 . Cuantificación de las señales $m/e=44$ (CO_2), $m/e=18$ (H_2O), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$ corregida (CO), obtenidas mediante espectrometría de masas.

En este sentido, para los sistemas coprecipitados, en esta zona se produce un incremento en la producción de CO_2 y H_2O , con una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 \approx 2$, lo que se asigna a la reacción de oxidación total. Esto sucede junto con subidas de CO e H_2 asignadas a oxidación parcial para generar gas de síntesis. En algunos tramos se observa un aumento en la relación H_2/CO por encima de 2, sin cambios aparentes en las demás señales, donde la relación $\text{H}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ también es superior a 2, descartando de este modo la reacción WGS, lo que indica cierta deposición de carbón.

No obstante, para los sistemas impregnados la evolución de CO_2 y H_2O en esta zona II presenta algunas diferencias. Se comprueba cómo la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ es inferior a 2, al

mismo tiempo que se produce una subida en la relación de H_2/CO por encima de 2, lo que parece indicar que la reacción de reformado de vapor de agua producida en la primera zona continua teniendo lugar, donde no se puede descartar la posible deposición de carbón. Por tanto, parece ser que los sistemas coprecipitados son más activos para dar oxidación total y parcial incluso en este estado reducido, mientras que los sistemas impregnados generan estas reacciones en menor medida, con una mayor contribución de reacciones de reformado y/o deposición de carbón. Este diferente comportamiento de los sistemas coprecipitados podría estar relacionado con la presencia en ellos de mejores contactos entre cobre y soporte, así como con cierta incorporación del cobre en la red fluorita del soporte generando sistemas con mejores propiedades en el intercambio iónico y facilitando, de este modo, las reacciones de oxidación parcial y total para los sistemas coprecipitados.

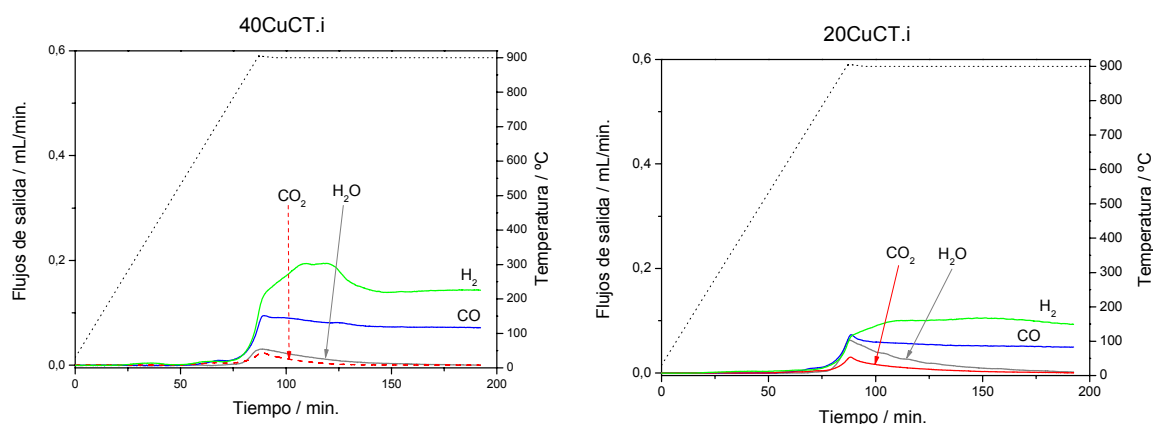


Figura 4.19. Evolución de los gases durante ensayo CH_4 -TPR, para los sistemas 40CuCT.i y 20CuCT.i previamente reducidos en H_2 . Cuantificación de las señales $m/e=44$ (CO_2), $m/e=18$ (H_2O), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$ corregida (CO), obtenidas mediante espectrometría de masas.

Por otra parte, estudios de la bibliografía científica han mostrado que el Cu^0 en este tipo de sistemas actúa meramente como conductor electrónico sin presentar actividad en la oxidación de metano ⁽⁸⁷⁾. En este sentido, se ha comparado la actividad entre sistemas análogos con diferente carga en cobre. Los resultados se muestran en la Figura 4.19 para dos sistemas impregnados y en la Figura 4.20 para dos sistemas coprecipitados.

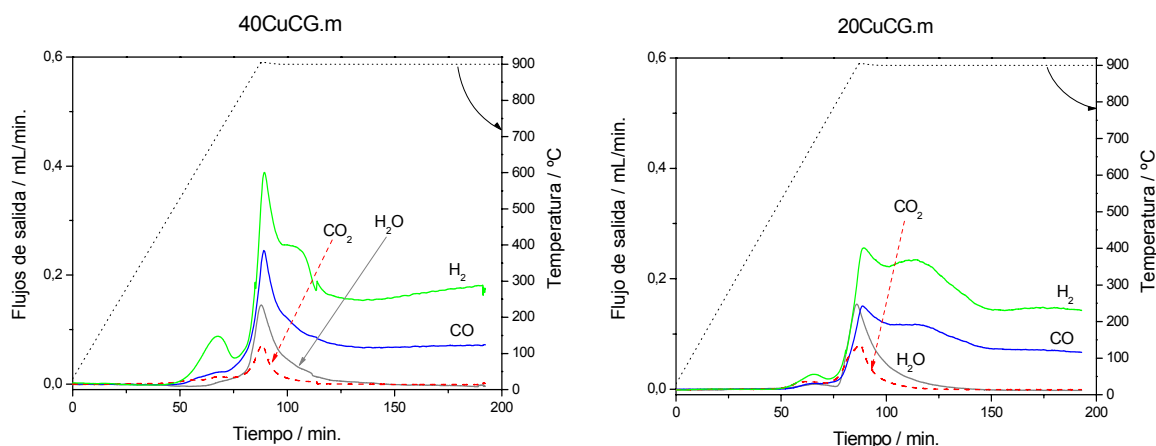


Figura 4.20. Evolución de los gases durante ensayo CH_4 -TPR, para los sistemas 40CuCG.m y 20CuCG.m previamente reducidos en H_2 . Cuantificación de las señales $m/e=44$ (CO_2), $m/e=18$ (H_2O), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$ corregida (CO), obtenidas mediante espectrometría de masas.

Se comprueba así cómo el cómputo global de oxidación total y parcial es menor para los sistemas menos cargados en cobre, diferencia que es más acusada en los sistemas impregnados. En cualquier caso, esto parece indicar que la presencia del cobre metálico contribuye al aumento de la actividad para la oxidación de CH_4 , probablemente debido a la formación de sitios más activos⁽⁷⁴⁾ que podrían producirse debido a mejores contactos entre el cobre y el soporte.

Por otro lado, se ha comparado la actividad de los sistemas en función del soporte empleado. En la Figura 4.21 se presentan los resultados para los sistemas 40CuCT.m, 40CuC.m y se comparan con los resultados obtenidos para el sistema 40CuCG.m expuesto previamente.

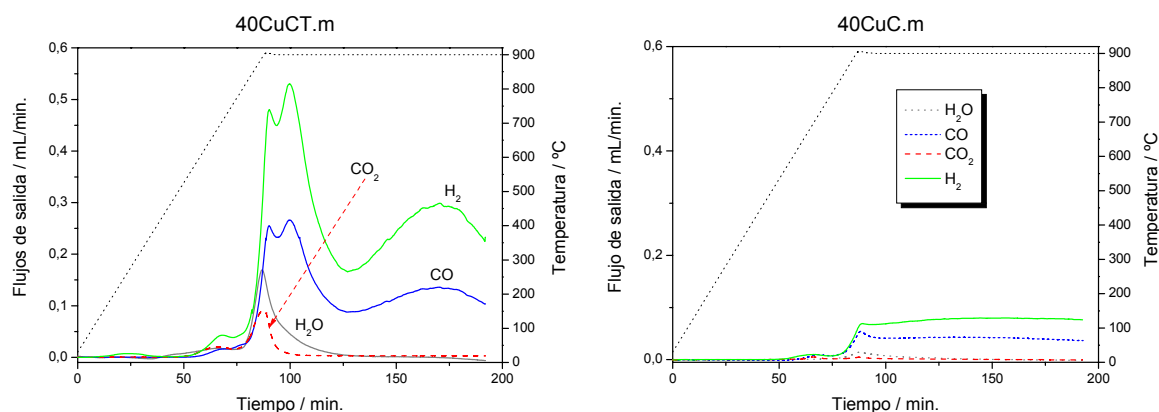


Figura 4.21. Evolución de los gases durante ensayo CH_4 -TPR, para los sistemas 40CuCT.m y 40CuC.m previamente reducidos en H_2 . Cuantificación de las señales $m/e=44$ (CO_2), $m/e=18$ (H_2O), $m/e=2$ (H_2) y $m/e=28$ corregida (CO), obtenidas mediante espectrometría de masas.

Se puede comprobar, como los sistemas dopados con Gd y Tb son más activos que los sistemas que usan CeO_2 puro como soporte, según puede apreciarse en la Figura 4.20 y Figura 4.21. Esto está de acuerdo con estudios de la bibliografía científica que han mostrado sistemas con mejores propiedades ante la oxidación de CH_4 al dopar el CeO_2 con tierras raras en sistemas basados en Cu-Ce⁽⁷⁴⁾, que puede ser debido a que dichos sistemas presentan una mejor conductividad iónica⁽⁷⁸⁾.

En general, al reducir los sistemas con H_2 , se han observado los mismos efectos promotores ante la oxidación de CH_4 que los observados durante los ensayos CH_4 -TPR, mencionados en el apartado 4.3.1. Que pueden ser debidos a cierta incorporación de cobre al soporte en los sistemas coprecipitados, así como a la introducción de Gd o Tb en los soportes.

Para finalizar, tras los ensayos CH_4 -TPR para las muestras reducidas se realizó también el subsiguiente ensayo TPO. En estos experimentos se encontraron resultados muy similares a los mostrados en el apartado 4.3.3, lo que parece indicar que la presencia del cobre reducido desde el inicio de la reacción tiene la misma relevancia en la formación de depósitos carbonosos que la presencia de cobre oxidado. Tampoco se detectaron en este caso picos correspondientes a modos vibracionales del carbón mediante espectroscopía Raman. Este

hecho está de acuerdo con los resultados obtenidos para los ensayos CH₄-TPR con las muestras reducidas donde se ha mostrado que la deposición de carbón, parece producirse en las etapas finales del ensayo.

En este sentido, estudios realizados en la bibliografía científica apuntan a que la formación de bajas cantidades de depósitos de carbono en ánodos basados en Cu-CeO₂ es beneficiosa para el comportamiento del ánodo. Así, la presencia de estos depósitos parece mejorar los contactos entre el conductor eléctrico (Cu) y la fase electrocatalítica (CeO₂), facilitando de este modo la conducción electrónica desde el punto donde se producen las reacciones de oxidación directa hasta el conductor de corriente ^(90,97,98). Este efecto ha sido analizado en depósitos de carbón de distinta naturaleza, como son compuestos poliaromáticos ^(97,98), y compuestos con estructura grafitica ⁽¹⁰⁰⁾. En cualquier caso, sería necesario un análisis más detallado de la naturaleza de los depósitos formados sobre los sistemas estudiados en este trabajo.

4.4 Conclusiones

Se han empleado dos métodos de síntesis, impregnación húmeda y coprecipitación mediante microemulsiones inversas, para la obtención de materiales altamente sinterizados que combinan cobre con CeO_2 u óxidos mixtos Ce-Tb, Ce-Gd. Una parte del cobre parece introducirse en la estructura fluorita del soporte al emplear el método de coprecipitación.

Todos los sistemas han sido examinados respecto a sus propiedades ante la oxidación de CH_4 en el contexto de su potencial aplicación como ánodos de SOFC para oxidación directa de hidrocarburos.

En este sentido, los resultados de CH_4 -TPR han mostrado diferencias significativas en función del método de síntesis empleado. Así, la incorporación de cierta cantidad de cobre en la estructura del soporte muestra efectos promotores para la oxidación de CH_4 , que también podría estar relacionada con la presencia de mejores contactos entre las fases, en base a la obtención de sistemas con una mayor homogeneidad en su composición y estructura, al usar el método de coprecipitación, permitiendo un transporte iónico más efectivo.

Además, para ambos métodos de síntesis, la incorporación de Gd o Tb en el soporte también manifiesta un efecto promotor ante la oxidación de CH_4 relacionada con las mejores propiedades de transporte y liberación de iones O^{2-} que presentan este tipo de óxidos mixtos. En cualquier caso, se muestra la importante relevancia del aumento de las propiedades de transporte iónico en los procesos de oxidación de CH_4 .

Por otro lado, se revelan diferencias en la actividad de los sistemas ante la oxidación del CH_4 en función de los estados redox del material. De este modo, los procesos de oxidación completa son favorables cuando el sistema está oxidado, mientras que para los sistemas con Cu^0 se favorecen las reacciones de oxidación parcial para generar gas de síntesis, evidenciando además, la contribución de los soportes a los procesos de oxidación de metano.

Por otra parte, los ensayos TPO demuestran la aparición de depósitos de carbón en el transcurso de los ensayos CH_4 -TPR, cuya formación parece depender de la presencia de Tb o

Gd en los sistemas. Dichos depósitos presentan distinta naturaleza en base a los perfiles de CO_2 obtenidos, sugiriendo la formación de carbones de estructura más o menos desordenada a partir de los datos de espectroscopía Raman, a diferencia de lo que se obtiene en presencia de níquel, en que sí aparecen estructuras grafiticas. En cualquier caso, la combustión de estos depósitos carbonosos de estructura desordenada puede completarse a temperaturas por debajo de 500°C en presencia de óxidos basados en cerio, e incluso los más grafiticos generados en presencia de Ni se pueden quemar a temperaturas por debajo de los 600°C ; de modo que gracias a estos óxidos la eliminación de unos u otros depósitos, incluso aunque su formación inicial pudiera verse favorecida por dopantes de tipo Gd o Tb, sería relativamente sencilla en las condiciones de operación típicas de las celdas IT-SOFC.

4.5 *Bibilografía*

1. B. C. H. Steele, P. H. Middleton, R. A. Rudkin. *Sol. Stat. Ionics*. 40/41, (1990), 388.
2. B.C.H. Steele, A. Heinzl. *Nature*. 414, (2001), 345.
3. J.M. Ralph, A.C. Schoeler, M. Krumpelt. *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1161.
4. B.C.H. Steele. *Sol. Stat. Ionics*. 129, (2000), 95.
5. B.C.H. Steele. *Sol. Stat. Ionics*. 134, (2000), 3.
6. X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, K. Miura. *J. Power Sources*. 83, (1999), 170.
7. V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, A. Carneiro, F.M.B. Marques, J.R. Frade. *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1105.
8. O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen. *Sol. Stat. Ionics*. 123, (1999), 199.
9. E. Perry Murray, T. Tsai, S. A. Barnett. *Nature*. 400, (1999), 649.
10. C. Xia, M. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.* 84, (2001), 1903.
11. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. *Sol. Stat. Ionics*. 129, (2000), 63.
12. A. Trovarelli. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, (1996), 439.
13. S. Park, R.J. Gorte, J.M. Vohs. *Appl. Catal. A*. 200, (2000), 55.
14. B.C.H. Steele. *J. Mater. Sci.* 36, (2001), 1053.
15. G. M. Crosbie, E. P. Murray, D. R. Bauer, H. Kim, S. Park, J.M. Vohs, R. J. Gorte. *SAE Paper*. 2001-01-2545, (2001).
16. A. L. Sauvet, J. Fouletier. *J. Power Sources*. 101, (2001), 259.
17. S. Park, R. Craciun, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 146(10), (1999), 3603.
18. R. Craciun, S. Park, R. J. Gorte, J. M. Vohs, C. Wang, W. L. Worrell. *J. Electrochem. Soc.* 146, (1999), 4019.
19. S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Nature*. 404, (2000), 265.
20. R. J. Gorte, S. Park, J. M. Vohs, C. Wang. *Adv. Mater.* 12, (2000), 1465.
21. H. Kim, S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 148, (2001), A693.
22. R. J. Gorte, J. M. Vohs, R. Craciun. *Patentes WO 00/52780; US 2001/0029231 A1; US 2001/0053471 A1*
23. H. Kim, C. Lu, W. L. Worell, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 149(3), (2002), A247.

-
24. H. Kim, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Chem. Commun.* (2001), 2334.
 25. Y. Matsuzaki, I. Yasuda. *Sol. Stat. Ionics.* 132, (2000), 261.
 26. R. J. Gorte, H. Kim, J. M. Vohs. *J. Power Sources.* 106, (2002), 10.
 27. P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester. *Catal. Today.* 58, (2000), 1.
 28. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera. *J. Catal.* 195, (2000), 207.
 - 29 P. Fornasiero, T. Montini, M. Graziani, J. Kaspar, A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, (2002), 149.
 - 30 A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, O. Gálvez, M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. Guerrero-Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 347.
 31. B. Zhu. *Sol. Stat. Ionics.* 119, (1999), 305.
 32. A. P. Tsai, M. Yoshimura. *Appl. Catal. A.* 214, (2001), 237.
 33. H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann. *J. Mater. Res.* 13, (1998), 1186.
 34. K. Oh-ishi, Z. Horita, D. J. Smith, R. Z. Valiev, M. Nemoto, T. G. Langdon. *J. Mater. Res.* 14, (1999), 4200.
 35. S. W. Jung, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 154(12), (2007), B1270.
 36. M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 154(7), (2007), B694.
 37. M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 153(7), (2006), A1386.
 38. K. Ahn, H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *Electrochem. Sol. Stat. Letters.* 8, (2005), A414.
 39. H.J. Whitfield, D. Roman, A.R. Palmer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, (1966), 2817.
 40. J. Zhang, X. Ju; Z. Y. Wu; T. Liu; T. K. Hu; Y. N. Xie; Z. L. Zhang; *Chem. Mater.*13, (2001), 4192.
 41. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D Poindexter, W. H. Weber. *J. Appl. Phys.* 76 (4), (1994), 2435.
 42. J. Kašpar, P. Fornasiero, M. Graziani. *Catal. Today.* 50, (1999), 285.
 43. A. B. Hungría, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. Guerrero-Ruiz, J. J. Calvino, J. C. Conesa, J. Soria. *Chem. Mater.* 15, (2003), 4309.
 44. K. J. de Vries, G. –Y. Meng. *Mater. Res. Bull.* 33, (1999), 357.
 45. P. Shuk, M. Greenblatt, M. Croft. *Chem. Mater.* 11, (1999), 473.
 46. F. Ye, T. Mori, D. R. Ou, J. Zou, J. Drennan. *Mater. Res. Bull.* 42, (2007), 943.
 47. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, J.C. Conesa, G.C. Mather, G. Munuera. *J. Power Sources.* 151, (2005), 43.

-
48. C. Kleinlogel, L.J. Gauckler. *Adv. Mater.* 13 (2001) 1081.
49. N.E. Brese, M. O'Keeffe, B.L. Ramakrishna, R.B. von Dreele; *J. Solid State Chem.*, 89, (1990), 184.
50. S. Asbrink, A. Waskawska. *J. Phys.: Condens. Matter.* 3, (1991), 8173.
51. X. Wang; J. A. Rodríguez; J. C. Hanson; D. Gamarra; A. Martínez-Arias; M. Fernández-García. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 19595.
52. M. F. Luo, Y. P. Song, J. Q. Lu, X. Y. Wang, Z. Y. Pu. *J. Phys. Chem. C.* 111, (2007), 12686.
53. X. Wang, J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, C. Belver, M. Fernández-García. *J. Chem. Phys.* 122, (2005), 154711.
54. . Fernández –García, A. Martínez-Arias, A. Guerrero-Ruiz, J. C. Conesa, J. Soria. *J. Catal.* 211, (2002), 326.
55. A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, V. Ballesteros, L. N. Salamanca, J. C. Conesa, C. Otero, J. Soria. *Langmuir.* 15, (1999), 4796.
56. C. Kleinlogel, L. J. Gaukler. *Electrochem. Soc.* 99-19, (1999), 225.
57. C. Kleinlogel, L. J. Gaukler. *Sol. Stat. Ionics.* 135, (2000), 567.
58. D. P. Fagg, G. C. Mather, J. R. Frade. *Ionics.* 9, (2003), 214.
59. S. Xie, E. Iglesia, A. T. Bell. *J. Phys. Chem. B.* 105, (2001), 5144.
60. X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, J. A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez García. *J. Chem. Phys.* 121, (2004), 5434.
61. W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride. *Phys. Rev. B.* 48, (1993), 178.
62. J. E. Spanier, R. D. Robinson, F. Zhang, S. W. Chan, I. P. Herman. *Phys. Rev. B.* 64, (2001), 245407-1.
63. G. A. Kourouklis, A. Jayaraman, G. P. Espinosa. *Phys. Rev. B.* 37, (1988), 4250.
64. T. Sato, S Tateyama. *Phys. Rev. B.* 26, (1982), 2257.
65. W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride. *Phys. Rev. B.* 48, (1993), 178.
66. X. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, J. A. Rodríguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez García. *J. Chem. Phys.* 121, (2004), 5434.
67. M. Fernández-García. *Catal. Rev.* 44, (2002), 59.
68. J. G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* 30, (1997), 1.
69. J. F. Xu, W. Ji, Z. X. Shen, W. S. Li, S. H. Tang, R. X. Ye, D. Z. Jia, X. Q. Xin. *J. Raman Spectrosc.* 30 (1994) 413.

-
70. K. Reimann, K. Syassen. *Sol. Stat. Commun.* 76, (1990), 137.
71. A. Martínez-Arias, A. B. Hungría, M. Fernández-García, J. C. Conesa, G. Munuera; *J. Phys. Chem. B.* 108, (2004), 17983.
72. O. A. Marina, M. Mogensen. *Appl. Catal. A.* 189, (1999), 117.
73. R. M. Ormerod. *Chem. Soc. Rev.* 32, (2003), 17.
74. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153, (1995), 304.
75. W. Liu, M. Flytzani-Stephanopoulos. *J. Catal.* 153, (1995), 317.
76. V. A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, G. M. Alikina, Y. V. Frolova, A. I. Lukashevich, Y. V. Potapova, V. S. Muzykantov, V. A. Rogov, V. V. Kriventsov, K. I. Kochubei, E. M. Moroz, D. I. Zyuzin, V. I. Zaikovskii, V. N. Kolomiichuk, E. A. Paukshtis, E. B. Burgina, V. V. Zyryanov, N. F. Uvarov, S. Neophytides, E. Kemnitz. *Catal. Today.* 93-95, (2004), 45.
77. R. Li, C. Yu, S. Chen. *J. Natl. Gas Chem.* 11, (2002), 137.
78. H. Yahiro, K. Eguchi, H. Arai. *Sol. Stat. Ionics.* 36, (1989), 71.
79. Lj. Kundakovic, M. Flytzani-Stephanopoulos. *Appl. Catal. A.* 171, (1998), 13.
80. A. Trovarelli. *Catalysis by Ceria and Related Materials*. Ed: A. Trovarelli. *Imperial College Press.* (2002).
81. A. Hornés, D. Gamarra, G. Munuera, J.C. Conesa, A. Martínez-Arias. *J. Power Sources.* 167, (2007), 9.
82. R. Restori, D. Schwarzenbach. *Acta Crystallogr. Sec. B. Structural Science.* 42, (1986), 201.
83. Davey. *Phys. Rev.* 25, (1925), 753.
84. R. T. K. Baker. *Carbon.* 27, (1989), 315
85. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Siska, I. Kiricsi. *Appl. Catal. A.* 199, (2000), 245.
86. M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong. *Catal. Today.* 76, (2002), 33.
87. A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irving, A. J. Mcevoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs. *Nature* 3, (2004), 17.
88. P. Wang, E. Tanabe, K. Ito, J. Jia, H. Morioka, T. Shishido, K. Takehira. *Appl. Catal. A.* 231, (2002), 35.
89. C. Li, T. C. Brown. *Carbon.* 39, (2001), 725.
90. S. McIntosh, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 150(4), (2003), A470.
91. W. H. Weber, K. C. Hass, J. R. McBride. *Phys. Rev. B.* 48, (1993), 178.
92. A. Nakajima, A. Yoshihara, M. Ishigame. *Phys. Rev. B;* 50 (1994) 13297.

-
93. S. C. Ray, C. W. Pao, H. M. Tsai, B. Base, J. W. Chiou, W. F. Pong, D. Dasgupta. *Carbon*. 44, (2006), 1982.
94. R. J. Nemanich, S. A. Solin. *Phys. Rev. B*. 20, (1979), 392.
95. Q. Li, H. Yan, J. Zhang, Z. Liu. *Carbon*. 42, (2004), 829.
96. A. C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*. 61, (2000), 14095.
97. S. McIntosh, H. He, S. I. Lee, O. Costa-Nunes, V. V. Krishnan, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Electrochem. Soc.* 151(4), (2004), A604.
98. H. He, J. M. Vohs, R. J. Gorte. *J. Power Sources*. 144, (2005), 135.
99. M. F. Luo, Y. J. Zhong, X. X. Yuan, X. M. Zheng. *Appl. Catal. A*. 162, (1997), 121.
100. O. Demarcan, M. Sukeshini, B. Varughese, B. W. Eichhorn. *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 50(2), (2005), 442.